АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXII

2

ВЫПУСК

ФЕВРАЛЬ
1948

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва 19, Волхонка 14

О ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЯХ АТОМА УГЛЕРОДА

М. А. Ковнер

В 1934 г. ван-Флек [1] сформулировал понятие валентного состояния атома. Согласно ван-Флеку, энергия возбуждения атома углерода из нормального состояния в валентное (V) слагается из энергии перехода одного $2s$-электрона в $2p$-субоболочку и из энергии спаривания спинов четырех электронов атома С со спинами электронов партнеров.

Эта энергия может быть вычислена по формуле:

$$V = (1s^2 2s\, 2p^3\, {}^5S - 1s^2\, 2s^2\, 2p^2\, {}^3P) + \frac{3}{5} F_2(2p, 2p) + G_1(2p, 2p) +$$
$$+ \frac{1}{4}(1-\mu)[F_0(2s, 2s) - 2F_0(2s, 2p) + F_0(2p, 2p)] -$$
$$- \frac{1}{2}(19 + 2\mu) F_2(2p, 2p) + \frac{1}{2}(-5 + 2\mu) G_1(2s, 2p),$$

где μ — параметр гибридизации и F, G — внутриатомные кулоновские и обменные интегралы в известных обозначениях Слэтера — Кондона.

С тех пор эта энергия возбуждения включалась во все расчеты [2], [3], служившие для определения энергии образования органических соединений из газообразных атомов, причем всегда предполагалось, что затрата энергии возбуждения с избытком компенсируется энергией химических связей.

Сыркин [4] впервые обратил внимание на то, что величина V, вычисленная ван-Флеком, приводит к необычайно высоким значениям энергии С — Н-связей, противоречащим термохимическим экспериментальным данным. Это обстоятельство заставило нас заново пересмотреть всю проблему валентных состояний углерода. Численные значения величины V для различных валентных состояний атома С заметно зависят от численных значений целого ряда кулоновских и обменных внутриатомных интегралов атома С, а значения последних в свою очередь зависят от той точности, с которой определены одноэлектронные функции. С целью проследить последнюю зависимость мы предприняли вначале расчет, основанный на грубо приближенных одноэлектронных функциях Морзе, Джаунг и Гаурвитц [5] и получили для величин V значения еще более высокие по сравнению со значениями ван-Флека.

Как известно, наиболее точными одноэлектронными функциями являются функции, найденные по методу самосогласованного поля Хартри. Торрэнс [6] табулировал эти функции для $1s^2\, 2s^2\, 2p^2$ и $1s^2\, 2s\, 2p^3$-состояний атома С, а Уффорд [7] воспользовался данными Торрэнса для вычисления кулоновских и обменных интегралов, которые даны им отдельно для $1s^2\, 2s^2\, 2p^2$-и $1s^2\, 2s\, 2p^3$-состояний, тогда как у ван-Флека это отличие не учитывалось.

Мы подставили интегралы Уффорда в формулы ван-Флека для вычисления значений V. В приводимой таблице сопоставлены значения V, найденные ван-Флеком и нами при помощи функций и интегралов Морзе, Джаунг, Гаурвитц и интегралов Уффорда.

Разность $1s^2\,2s\,2p^3\,{}^5S - 1s^2\,2s^2\,2p^2\,{}^3P$ (в э.-в.)		4,75	4,34	3,16
Параметр гибридизации μ	Валентное состояние	Энергия возбуждения (в eV)		
		по Морзе, Джв., Гауриц	по ван-Флеку	по Уффорду
$^1/_4$	$V(\sigma^4)$	9,22	7,03	6,60
$^1/_3$	$V(\sigma^3\pi)$	9,43	7,21	6,82
$^1/_2$	$V(\sigma^2\pi^2)$	9,83	7,52	7,13
1	$V(s,xyz)$	11,04	8,46	8,57

Из этой таблицы можно заключить, что чем точнее вычислены одноэлектронные функции и интегралы взаимодействий электронов с ядром и друг с другом, тем ниже располагаются значения энергий возбуждения V.

Однако достигнутое за счет повышения точности расчета снижение в общем невелико и значения V следует все еще считать завышенными.

Воджи [8] показал, что если наряду с конфигурациями, в которых каждая гибридизованная функция занята одним электроном, допустить также конфигурации, в которых одна или даже две гибридизованные функции заняты двумя спаренными электронами, то энергия V значительно снижается благодаря резонансу. Полное решение задачи дано Воджи только для метана, но если в его уравнении (3) положить равными нулю все интегралы междуатомных взаимодействий, то низший корень этого уравнения даст величину $V(\sigma^4)$, уже пониженную благодаря резонансу. Мы подставили в это уравнение численные значения интегралов, использованные ван-Флеком и самим Воджи, и решили его по методу Джемса Кулиджа. В результате такого решения мы нашли, что

$$V(\sigma^4) = 4{,}34 \pm 0{,}3\ \text{eV}.$$

По изложенным выше соображениям можно было предположить, что при подстановке в то же уравнение более точных значений интегралов, найденных Уффордом, мы получим еще более низкое значение для $V(\sigma^4)$. Действительно, оказалось, что

$$V(\sigma^4) = 3{,}22 \pm 0{,}3\ \text{eV}.$$

Следует, однако, иметь в виду, что резонанс с двухвалентными состояниями s^2p^2, снижая затрату энергии на возбуждение и валентное состояние, одновременно приводит к потере энергии двух C — H-связей. Совместное влияние этих двух противоположных факторов различно для молекул, принадлежащих к различным группам симметрии. Так, например для CH_4 Воджи нашел, что суммарный выигрыш энергии составляет лишь 1,4 э.-в.

Мы приходим, таким образом, к следующим выводам:

1. В том приближении, в котором не учитывается резонанс с состояниями s^2p^2, энергии возбуждения атома C в валентные состояния одинаковы для всех органических молекул [1] и принимают значения, указанные в последнем столбце нашей таблицы. Заметим, что Лонг и Норриш [9] недавно указали целый ряд новых экспериментальных данных, подтверждающих численные результаты Уффорда.

2. В более точных расчетах, в которых учитывается резонанс с состояниями s^2p^2, величины V следует считать принимающими различные значения для молекул, принадлежащих к различным группам симметрии.

[1] Если пренебречь небольшими изменениями, обусловленными различными значениями валентных углов.

и для вычисления энергии образования необходимо составление и решение уравнения типа Воджи в каждом отдельном случае.

3. В частности для молекул с симметрией группы T_d энергия определяется как наинизший корень уравнения седьмой степени Воджи, причем в это уравнение должны быть подставлены значения внутриатомных интегралов, найденные Уффордом, и значения междуатомных интегралов, характерные для той или иной молекулы.

Саратовский государственный университет
Кафедра теоретической физики
Саратов

Поступила
12. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Van-Vleck, J. Chem. Phys. 2, 20, 1934.
2. R. Serber, J. Chem. Phys. 3, 81, 1935.
3. Я. К. Сыркин, А. А. Жуховицкий, М. Е. Дяткина. Успехи химии, вып. 10, 1144, 1140.
4. Я. К. Сыркин, Журн. физ. хим., вып. 5—6, 347, 1943.
5. P. M. Morse, L. A. Joung, E. S. Haurvitz, Phys. Rev. 48, 948, 1935.
6. C. C. Torrance. Phys. Rev. 46, 388, 1934.
7. C. W. Ufford, Phys. Rev. 53, 568, 1938.
8. H. H. Voge, J. Chem. Phys. 4, 581, 1936.
9. L. H. Long a. R. G. W. Norrish. Nature, 157, 486; 158, 237, 1946.

АДСОРБИРУЕМОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СВЕТЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ

М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев

В предыдущем сообщении [1] было показано, что величина адсорбции, отвечающая некоторому равновесному давлению, не может служить характеристикой адсорбируемости парообразного вещества и что представление об адсорбируемости дает лишь полная изотерма. Отсюда вытекает задача о разработке способа вычисления изотерм адсорбции для разных паров по одной изотерме, заданной в качестве характеристики адсорбента, поскольку форма изотермы адсорбции в значительной мере зависит от структуры адсорбента. Решение поставленной задачи для случая адсорбции паров на активных углях возможно в рамках теории Поляни [2].

Согласно теории Поляни [2], каждой точке изотермы адсорбции (a, p, T) соответствует точка характеристической кривой (ε, w), выражающей зависимость между адсорбционным потенциалом ε и объемом адсорбированного пара в виде жидкости w:

$$\varepsilon = f(w), \tag{1}$$

где

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \tag{2}$$

и

$$w = a \cdot V. \tag{3}$$

В формулах (2) и (3) p_s — давление насыщенного пара, p — равновесное давление, T — абсолютная температура, a — величина адсорбции в молях и V — молярный объем жидкости при температуре опыта.

Так как в мелких порах адсорбента происходит наложение адсорбционных потенциалов противоположных стенок, приводящее к возрастанию величин потенциалов, то вид функции в уравнении характеристической кривой зависит от характера пористости адсорбента и, следовательно, может быть определен только из опытных данных.

Адсорбция на активных углях обусловливается молекулярными силами, причем для рассматриваемого случая определяющую роль играет дисперсионная компонента взаимодействия. Так как температура не оказывает влияния на дисперсионные силы, то уравнение характеристической кривой не зависит от температуры. Температурная независимость характеристической кривой позволяет вычислять изотермы адсорбции для разных температур, если известна изотерма адсорбции при одной какой-либо температуре. Методы подобных вычислений развиты в работах Дубинина и его сотрудников [3], [4] для парообразных веществ и Берени [5] для газов.

Коэффициент аффинности характеристических кривых

Для различных паров характеристические кривые аффинны, т. е. выражаются уравнением [6]:

$$\varepsilon = \beta f(w), \tag{4}$$

где β — коэффициент аффинности.

Если известен коэффициент аффинности, то в общем случае по изотерме адсорбции одного пара легко вычислить изотерму адсорбции другого пара для заданной температуры. Коэффициент аффинности характеристических кривых может быть вычислен различными путями.

Адсорбционный потенциал по Лондону [7] для плоской поверхности адсорбента выражается уравнением

$$\varepsilon = \frac{\pi N_1}{4} \cdot \frac{\alpha\alpha'}{d^3} \cdot \frac{II'}{I+I'}, \tag{5}$$

где α — поляризуемость, I — ионизационный потенциал, N_1 — число молекул в 1 см^3 адсорбента, d — расстояние молекулы пара от поверхности адсорбента. Величины, обозначенные штрихом, относятся к адсорбенту.

Беря отношение адсорбционных потенциалов при равных d, находим, что

$$\beta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\dfrac{I_2 I'}{I_2+I'}}{\dfrac{I_1 I'}{I_1+I'}}. \tag{6}$$

Так как ионизационные потенциалы для различных паров мало отличаются друг от друга, то в первом приближении коэффициент аффинности характеристических кривых может быть выражен отношением поляризуемостей молекул адсорбируемых паров

$$\beta = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \tag{7}$$

Часто пользуются другим приближением

$$\beta = \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}, \tag{8}$$

допуская, по Лондону, что поляризуемость молекулы прямо пропорциональна квадратному корню из аттракционной постоянной уравнения Ван-дер-Ваальса.

Исходя из формулы Слэтера и Кирквуда [8] для энергии дисперсионного взаимодействия двух молекул

$$u = -\frac{1}{d^6} \cdot \frac{3\,eh}{4\pi m^{-\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{\sqrt{\dfrac{\alpha_1}{N_1}} + \sqrt{\dfrac{\alpha_2}{N_2}}}, \tag{9}$$

где N — число внешних электронов, e и m — заряд и масса электрона, α — поляризуемость, h — постоянная Планка, получаем следующее выражение для адсорбционного потенциала над плоской поверхностью адсорбента:

$$\varepsilon = \frac{Neh}{8\,m^{-\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{d^3} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{\sqrt{\dfrac{\alpha_1}{N_1}} + \sqrt{\dfrac{\alpha_2}{N_2}}}. \tag{10}$$

Тогда коэффициент аффинности выразится

$$\beta = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\sqrt{\dfrac{\alpha_1}{N_1}} + \sqrt{\dfrac{\alpha'}{N'}}}{\sqrt{\dfrac{\alpha_2}{N_2}} + \sqrt{\dfrac{\alpha'}{N'}}}. \tag{11}$$

Аналогичным путем из формулы Кирквуда — Мюллера [9] находим, что

$$\beta = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{\frac{\alpha_1}{\chi_1} + \frac{\alpha'}{\chi'}}{\frac{\alpha_2}{\chi_2} + \frac{\alpha'}{\chi'}}, \quad (12)$$

где χ — магнитная восприимчивость.

Выражения (7), (8), (11) и (12) приближенно соответствуют экспериментальным значениям коэффициентов аффинности характеристических кривых. С другой стороны, данные по поляризуемости, аттракционным константам и магнитной восприимчивости имеются для ограниченного числа парообразных веществ. Все это затрудняет практическое применение относительного метода вычисления изотерм адсорбции по теории Поляни и приводит к необходимости рассмотрения других путей оценки значений коэффициентов аффинности.

Для взаимодействия молекул в результате появления дисперсионных сил имеет значение образование мгновенных диполей, т. е. поляризация, обязанная флюктуирующему электрическому полю, которое создают соседние молекулы. В данном случае поляризуемость молекулы не зависит от постоянного дипольного момента молекул и температуры и для неполярных и полярных молекул аддитивно складывается из поляризуемостей атомов [10]. Старая модель Клаузиуса и Мазотти, рассматривающая молекулу в виде проводящего шара, приводит к выводу, что поляризуемость молекулы пропорциональна третьей степени радиуса шара, т. е. объему молекулы. Для модели атома водорода по Бору поляризуемость пропорциональна третьей степени радиуса круговой орбиты, причем применение волновой механики не приводит к существенно отличным результатам [10]. Эти качественные соображения позволяют допустить в первом приближении прямую пропорциональность между поляризуемостью молекул и их объемом или молярным объемом вещества в жидком состоянии. Поэтому в соответствии с (7) можно предположить, что коэффициент аффинности характеристических кривых может быть в первом приближении выражен отношением молярных объемов парообразных веществ в жидком состоянии

$$\beta = \frac{V_2}{V_1}. \quad (13)$$

Из сопоставления уравнений Лондона и Слэтера и Кирквуда для дисперсионного взаимодействия приближенно вытекает, что

$$\sqrt{\frac{N}{\alpha}} = kI,$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Но так как ионизационные потенциалы на основании экспериментальных данных мало отличаются для большинства молекул, то в поисках целесообразного первого приближения допустимо предположить, что поляризуемость пропорциональна числу внешних электронов, т. е.

$$\alpha = k'N,$$

где $k' = \left(\frac{1}{kI}\right)^2 = \mathrm{const}$. В соответствии с (7) коэффициент аффинности характеристических кривых получает еще одно приближенное выражение.

$$\beta = \frac{N_2}{N_1}, \quad (14)$$

где N_1 и N_2 — суммы чисел внешних электронов атомов, образующих молекулы рассматриваемых паров.

Для экспериментальной проверки выведенных уравнений мы предприняли тщательные измерения изотерм адсорбции на двух образцах активных углей, отличающихся по характеру пористости. Описание методики измерений и результаты опытов (в виде изотерм адсорбции) даны в предыдущем сообщении (1).

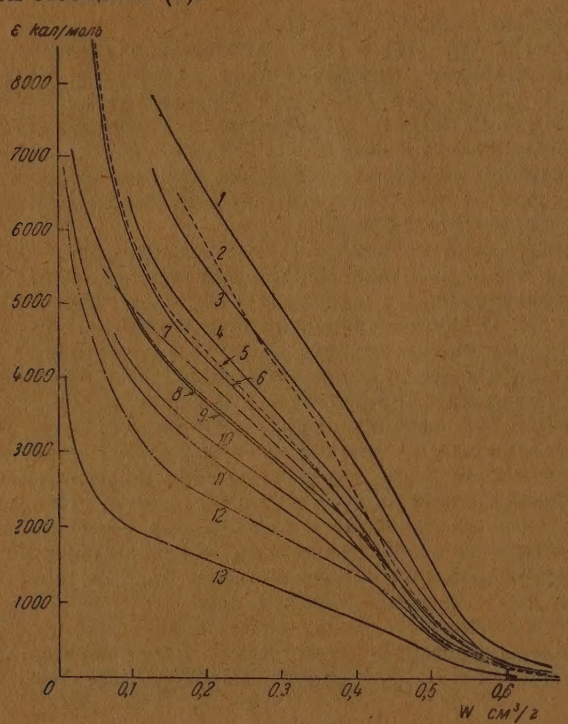


Рис. 1. Адсорбция на угле I. Характористические кривые. *1*—*н*-гептан, *2*—толуол, *3*—*н*-гексан, *4*—*н*-пентан, *5*—циклогексан, *6*—бензол, *7*—уксусная кислота, *8*—*н*-бутан, *9*—хлороформ, *10*—пропан, *11*—хлористый этил, *12*—муравьиная кислота , *13*—метиловый спирт

На рис. 1 и 2 изображены характеристические кривые исследованных паров, вычисленные из опытных данных. Кривые точно проведены по вычисленным точкам, которые не обозначены на графиках в целях удобства обозначения кривых, относящихся к различным парам. Их аффинность соблюдается в достаточно широком интервале заполнений, в среднем в пределах от 0,15 до 0,85 от максимального заполнения. Этот интервал, повидимому, означает пределы применимости теории Поляни.

В табл. 1 приведены коэффициенты аффинности, найденные из графиков, изображенных на рисунках 1 и 2. Ради сокращения объема таблицы значения коэффициентов аффинности исследованных паров приведены лишь относительно одного пара — бензола. В соответствии с результатами предыдущих исследований они практически одинаковы для обоих образцов углей.

Опытные коэффициенты аффинности (средние из значений для обоих образцов углей) в табл. 2 сравниваются с вычисленными из разных соотношений. Таблица пополнена рядом веществ, для которых опытные коэф-

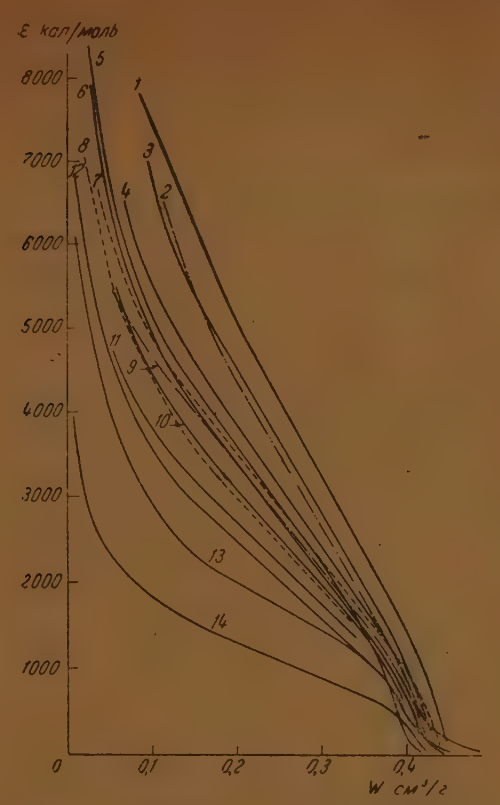


Рис. 2. Адсорбция II. Характеристические кривые. *1*—*н*-гептан, *2*—толуол, *3*—*н*-гексан, *4*—*н*-пентан, *5*—циклогексан, *6*—бензол, *7*—четыреххлористый углерод, *8*—хлороформ, *9*—уксусная кислота, *10*—бутан, *11*—пропан, *12*—хлористый этил, *13*—муравьиная кислота, *14*—метиловый спирт

Таблица 1

Пар	Коэффициенты аффинности	
	уголь I	уголь II
Пропан	0,77	0,79
н-Бутан	0,90	0,60
н-Пентан	1,10	1,14
н-Гексан	1,34	1,36
Циклогексан	1,00	1,05
н-Гептан	1,65	1,53
Толуол	1,24	1,25
Хлористый этил	0,69	0,73
Хлороформ	0,85	0,87
Четыреххлористый углерод	—	1,04
Метиловый спирт	0,37	0,40
Муравьиная кислота	0,59	0,62
Уксусная кислота	0,94	1,00
Бромистый метил	0,55	0,59

фициенты аффинности были приведены ранее [3]. Для хлористого этила и четыреххлористого углерода взяты средние значения опытных коэффициентов аффинности из ранее найденных [3] и полученных в данном исследовании. Коэффициенты аффинности для хлористого метила, хлористого метилена и аммиака вычислены из экспериментальных данных Пирса и Джонстона [11].

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений коэффициентов аффинности

Пар \ Значение β	Опытн.	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$	$\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$	По формуле (11)	По формуле (12)	$\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{N_2}{N_1}$
Бензол	1	1	1	1	1	1	1
Толуол	1,25	1,27	—	1,42	1,26	1,19	1,20
Пропан	0,78	—	—	—	—	0,99	0,67
н-Бутан	0,90	—	—	—	—	1,10	0,87
н-Пентан	1,12	0,96	1,00	—	0,93	1,28	1,20
н-Гексан	1,35	—	1,16	—	—	1,46	1,27
Циклогексан	1,04	0,94	1,09	0,90	0,91	1,21	1,20
н-Гептан	1,59	1,31	1,32	—	1,27	1,65	1,47
Метиловый спирт	0,40	0,26	1,74	0,63	0,23	0,46	0,47
Этиловый спирт	0,61	0,48	0,82	0,89	0,44	0,65	0,67
Хлористый метил	0,56	0,44	0,64	0,87	0,43	1,59	0,47
Хлористый этил	0,76	0,62	0,78	—	0,61	0,80	0,67
Хлористый метилен	0,66	—	—	—	—	0,71	0,67
Хлороформ	0,86	0,73	0,91	1,03	0,71	0,90	0,87
Четыреххлористый углерод	1,05	1,02	0,98	1,09	1,01	1,09	1,07
Муравьиная кислота	0,61	—	—	—	—	0,63*	0,60
Уксусная кислота	0,97	—	0,99	—	—	0,96*	0,80
Этиловый эфир	1,09	—	0,98	—	—	1,17	1,07
Ацетон	0,88	0,61	0,87	0,73	0,57	0,82	0,80
Сероуглерод	0,70	0,85	0,78	1,13	0,97	0,68	0,53
Аммиак	0,28	0,22	0,47	—	0,21	0,30	0,27
Хлорпикрин	1,28	—	—	—	—	1,12	1,40
Бромистый метил	0,57	0,54	—	0,52	—	0,62	0,47

* Степень ассоциации молекул муравьиной и уксусной кислот, адсорбированных на поверхности угля, принималась равной 0,5.

Из таблицы следует, что значения коэффициентов аффинности характеристических кривых, вычисленные из отношения молярных объемов веществ в жидком состоянии, а также из отношения чисел внешних электронов, в целом находятся не в худшем соответствии с опытными данными по сравнению с величинами, оцененными другими способами. Среднее арифметическое из вычисленных значений по уравнениям (13) и (14) несколько лучше отвечает опытным данным, чем каждое в отдельности.

Уравнение изотермы адсорбции

Найденное простое выражение для коэффициента аффинности как отношения молярных объемов парообразных веществ в жидком состоянии, наряду с применением уравнения характеристической кривой, недавно предложенного Дубининым и Радушкевичем [12], позволяет получить уравнение изотермы адсорбции, не содержащее постоянных, зависящих от природы пара.

Характеристическое уравнение теории Поляни может быть написано в форме

$$w = \varphi\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right), \qquad (15)$$

где вид функции φ в первом приближении не зависит от природы парообразного вещества и температуры.

Так как коэффициент аффинности характеристических кривых пропорционален молярному объему V, то уравнение (15) может быть представлено в другом виде

$$w=\varphi'\left(\frac{\varepsilon}{V}\right). \qquad (16)$$

Заменяя величины w и ε соответствующими значениями aV и $RT\ln\frac{p_s}{p}$, получаем

$$a=\frac{1}{V}\psi\left(\frac{T}{V}\lg\frac{p_s}{p}\right) \qquad (17)$$

— уравнение изотермы адсорбции, в котором вид функции ψ также практически не зависит от природы парообразных веществ и температуры. Уравнение (17) выражает в общем виде решение поставленной задачи.

Структурные особенности каждого образца активного угля могут быть учтены уравнением распределения объема адсорбционного пространства w по адсорбционным потенциалам. С этой точки зрения характеристическая кривая (1) имеет смысл статистической кривой. Применяя

Таблица 3

Значения констант уравнений (19) $w_0=407$, $B=0{,}0107$ и (21) $w_0'=462$, $k=30{,}6$

Пар	$p=0{,}1$ ммHg			$p=1{,}0$ ммHg			$p=10{,}0$ ммHg		
	опытн.	по уравнению (19)	по уравнению (21)	опытн.	по уравнению (19)	по уравнению (21)	опытн.	по уравнению (19)	по уравнению (21)
	Величины адсорбции в мМ/г								
Бензол	1,87	1,82	1,93	3,05	3,09	3,04	4,20	4,17	4,20
Толуол	2,50	2,45	2,50	3,27	3,31	3,30	3,80	3,77	4,10
Пропан	—	—	—	—	—	—	1,14	1,78	1,96
н-Бутан	—	—	—	1,07	1,52	1,69	2,06	2,57	2,62
н-Пентан	1,18	1,44	1,55	1,98	2,24	2,24	2,76	2,95	2,93
н-Гексан	1,72	1,87	1,92	2,33	2,48	2,45	2,95	2,94	2,98
Циклогексан	1,70	1,98	2,05	2,55	2,46	2,82	3,30	3,55	3,59
н-Гептан	1,99	2,04	2,08	2,50	2,50	2,49	2,93	2,75	2,91
Метиловый спирт	0,16	0,08	0	0,80	1,20	0,60	4,82	5,94	6,00
Муравьиная кислота	1,33	1,26	1,16	3,56	3,90	3,97	6,86	6,76	6,76
Уксусная кислота	2,90	2,88	2,89	4,10	4,17	4,10	5,00	4,80	5,31
Бромистый метил	—	—	—	0,52	0,36	0	1,82	1,81	2,01
Хлористый этил	0,35	0,33	0	1,06	1,15	1,13	2,55	2,82	2,92
Хлороформ	1,30	1,23	1,28	2,52	2,63	2,68	4,05	4,17	4,08
Четыреххлористый углерод	1 77	1,77	1,93	2,85	2,88	2,89	3,93	3,84	3,85

распределение гауссова типа, мы будем иметь, по Дубинину и Радушкевичу [12], уравнение характеристической кривой в виде

$$w=w_0e^{-k\varepsilon^2}, \qquad (18)$$

где w_0 — предельный адсорбированный объем ($\varepsilon=0$; $\frac{p}{p_s}=1$), практически постоянный для различных паров при заданном адсорбенте в соответствии с правилом Гурвича.

Если воспользоваться этим уравнением, то (17) принимает вид

$$a=\frac{w_0}{V}e^{-B\frac{T^2}{V^2}\left(\lg\frac{p_s}{p}\right)^2}, \qquad (19)$$

где w_0 и B — постоянные, характеризующие данный адсорбент.

В более узком интервале давлений уравнение (15) может быть представлено, по Пшежецкому [13], в линейной форме

$$w=w_0'-A\cdot\frac{\varepsilon}{\beta}. \qquad (20)$$

Тогда мы получим

$$a=\frac{w_0'}{V}-k\frac{T}{V^2}\lg\frac{p_s}{p}, \qquad (21)$$

где w_0' и k—вновь константы, зависящие только от свойств адсорбента.

В табл. 3 сравниваются экспериментальные величины адсорбции различных паров на угле II при 20° C с вычисленными по уравнениям (19) и (21). Значения констант уравнений отвечают величинам адсорбции в миллимолях на грамм и молярным объемам в кубических сантиметрах на моль. Константы вычислены по экспериментальной изотерме адсорбции паров бензола и не являются средними для всех изученных веществ. Из таблиц следует, что результаты вычислений достаточно удовлетворительно согласуются с опытными данными.

Стремление охватить в таблице все исследованные пары не позволило расширить границы давлений более 0,1—10 мм Hg, так как для многих паров величины адсорбции при давлениях, лежащих за этими границами, таковы, что выходят за пределы заполнений, в которых соблюдается аффинность характеристических кривых. Представление об интервале давлений, в котором вычисленные величины еще достаточно удовлетворительно согласуются с опытными, дает табл. 4, в которой приведены вычисленные и опытные величины адсорбции паров хлороформа на угле II. Интервал относительных давлений составляет $10^{-4}—0,58\,\frac{p}{p_s}$. Вычисления производились по уравнению (19), причем в качестве исходной изотермы, как и в предыдущих случаях, служила изотерма адсорбции паров бензола.

Таблица 4

Хлороформ, t=20°C. Уголь II

p/p_s	$a_{оп.}$	$a_{выч.}$
$3,49.10^{-4}$	1,08	0,96
$6,31.10^{-4}$	1,30	1,23
$1,99.10^{-3}$	1,89	1,62
$3,60.10^{-3}$	2,18	2,21
$7,60.10^{-3}$	2,60	2,70
$3,22.10^{-2}$	3,62	3,72
$7,00.10^{-2}$	4,15	4,23
$1,32.10^{-1}$	4,48	4,56
0,218	4,74	4,77
0,318	4,87	4,80
0,575	5,02	5,04

Из таблицы видно, что согласие вычисленных величин адсорбции и опытных простирается на достаточно широкую область равновесных давлений. При давлениях ниже $10^{-4}\,\frac{p}{p_s}$ эксперименталные точки начинают заметно

отклоняться от вычисленных. Для других паров получаются примерно такие же результаты.

Следует, однако, подчеркнуть, что определяющим фактором для интервала равновесных давлений, в котором соблюдается совпадение опытных и вычисленных величин, являются не границы относительных давлений, а границы заполнений, так как они определяют область аффинности характеристических кривых, в которой справедливы все приведенные выше уравнения.

Критерий адсорбируемости

Удовлетворительное совпадение опытных и вычисленных по уравнениям (19) и (21) величин адсорбции позволяет перейти к выводу рационального критерия адсорбируемости.

Возьмем отношения величин адсорбции двух паров для одного и того же адсорбента

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{\frac{1}{V_2} e^{-B\frac{T_2^2}{V_2^2}\left(\lg\frac{p_s''}{p_2}\right)^2}}{\frac{1}{V_1} e^{-B\frac{T_1^2}{V_1^2}\left(\lg\frac{p_s'}{p_1}\right)^2}},$$

В правой части уравнения мы имеем отношения величин, пропорциональных величинам адсорбции, т. е. в сущности отношения критериев адсорбируемости. Следовательно, критерий адсорбируемости является следующей функцией физических констант пара

$$k_p = \frac{1}{V} e^{-B\frac{T^2}{V^2}\left(\lg\frac{p_s}{p}\right)^2}, \tag{22}$$

k_p — критерий адсорбируемости пара для величин адсорбции, выраженных в молях или миллимолях.

Аналогичным образом получаем критерий адсорбируемости из уравнения (21)

$$k_p' = \frac{1}{V}\left(1 - k\frac{T}{V}\lg\frac{p_s}{p}\right). \tag{23}$$

Анализ экспериментальных данных по адсорбции паров бензола на различных образцах угля из одного и того же исходного сырья и при неизменном методе активирования показывает, что постоянные B и k в уравнениях (19) и (21) колеблются не в очень широких пределах и в среднем равны $B = 0{,}0105$, $k = 0{,}065$. Эти численные значения были применены при экспериментальной проверке выражений для критериев адсорбируемости. В табл. 5 сравниваются отношения опытных величин адсорбции различных паров для ряда равновесных давлений с отношениями критериев адсорбируемости, вычисленными по уравнениям (22) и (23). В достаточно широкой области равновесных давлений отношения критериев адсорбируемости вполне удовлетворительно соответствуют отношениям величин адсорбции, причем критерий адсорбируемости, полученный на основе уравнения характеристической кривой, предложенного Дубининым и Радушкевичем, лучше передает адсорбируемость, чем полученный на основе уравнения Пшежецкого.

Из этой же таблицы особенно наглядно видно, как изменяются отношения величин адсорбции с давлением.

Таблица 5

Пары	p=0,1 mmHg			p=1,0 mmHg			p=10,0 mmHg		
	$\frac{a_2}{a_1}$ опытн.	$\frac{k_{p_2}}{k_{p_1}}$	$\frac{k'_{p_2}}{k'_{p_1}}$	$\frac{a_2}{a_1}$ опытн.	$\frac{k_{p_2}}{k_{p_1}}$	$\frac{k'_{p_1}}{k'_{p_2}}$	$\frac{a_2}{a_1}$ опытн.	$\frac{k_{p_2}}{k_{p_1}}$	$\frac{k'_{p_2}}{k'_{p_1}}$
Метиловый спирт / Бензол	0,09	0,04	0	0,26	0,37	0,26	1,15	1,41	1,20
Хлороформ / Бензол	0,70	0,68	0,69	0,84	0,83	0,88	0,93	1,00	0,98
Уксусная кислота / Бензол	1,55	1,63	1,47	1,34	1,35	1,32	1,19	1,15	1,26
н-Пентан / Бензол	0,63	0,81	0,80	0,64	0,71	0,73	0 66	0,71	0,70
Циклогексан / Бензол	0,91	1,12	1,05	0,84	0,93	0,91	0,79	0,85	0,85
Хлористый этил / Бензол	0,21	0,18	0	0,36	0,37	0,40	0,61	0,67	0,71
Толуол / Бензол	1,35	1,38	1,27	1,05	1,07	1,06	0,90	0,91	0,97
н-Гептан / Бензол	1,06	1,17	1,05	0,81	0,79	0,80	0,70	0,66	0,69
Муравьиная к-та / Бензол	0,71	0,69	0,62	1,17	1,23	1,29	1,56	1,63	1,61

Из уравнений (22) и (23) вытекают три важных следствия:

1. Адсорбируемость парообразного вещества определяется не одной физической константой, а сочетанием нескольких констант, в частности молярного объема и давления насыщенного пара, если исходить из теории Поляни. Следовательно, попытки связать адсорбируемость с одной какой-либо константой, имевшие место в прежних исследованиях, принципиально неправильны.

2. Отношение адсорбируемостей двух паров не является постоянной величиной, а зависит от значения равновесного давления, при котором сравниваются величины адсорбции. Как было показано ранее в предыдущих исследованиях, величины адсорбции сравнивались при каком-либо частном давлении и на этом основании делались заключения относительно адсорбируемости вещества, что является также неправильным.

3. Адсорбируемость определяется не только свойствами парообразного вещества, но и зависит от структуры адсорбента, что выражается константами B и k в уравнениях для критериев адсорбируемости.

Выводы

1. Исследована адсорбция ряда органических паров на двух образцах активных углей, различающихся по характеру пористости.

2. Показано, что коэффициент аффинности характеристических кривых в теории Поляни может быть приближенно выражен отношением молярных объемов парообразных веществ в жидком состоянии или отношением суммарных чисел внешних электронов атомов, образующих молекулы паров.

3. На основании уравнения характеристической кривой, предложенного Дубининым и Радушкевичем, выведено уравнение изотермы адсорбции паров на активном угле, справедливое в широком интервале равновесных давлений и не содержащее постоянных, зависящих от природы пара.

4. Предложен рациональный критерий адсорбируемости, из выражения которого следует, что:

1) адсорбируемость является функцией нескольких констант и, следовательно, не может быть выражена через о д н у физическую константу парообразного вещества;

2) адсорбируемость определяется не только свойствами парообразного вещества, но зависит также и от структуры адсорбента. Следовательно, нельзя говорить об адсорбируемости вообще безотносительно к конкретному образцу адсорбента.

Поступила
26. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Дубинин и Д. Тимофеев, Журн. физ. хим., 21, 1213, 1947.
2. M. Polanyi, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 16, 1012, 1914; Trans. Farad. Soc., 28, 316, 1932.
3. М. Дубинин и Б. Онусайтис, Журн. физ. хим., 10, 428, 1937.
4. Е. Заверина и М. Дубинин, Жур. физ. хим., 18, 151, 1939.
5. L. Berenyi, Z. angew. Chem., 35, 237, 1922.
6. М. Дубинин и К. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела. Изд. ВАХЗ, 1939.
7. F. London, Z. phys. Chem., B 11, 222, 1931.
8. J. Slater and J. Kirkwood, Phys. Rev., 31, 682, 1931.
9. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A, 154, 624 (1936).
10. P. Debye, Polare Molekeln, 1929.
11. J. Pearce and H. Johnstone, J. Phys. Chem., 34. 1260, 1930.
12. М. Дубинин и Л. Радушкевич, ДАН, 55, 331, 1947.
13. С. Пшежецкий, Журн. физ. хим., 11, 205, 1938.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОЛОВЯННО-НАТРИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПАРАМИ БРОМИСТОГО ЭТИЛА

М. Б. Нейман и В. А. Шушунов

Исследована кинетика реакции оловянно-натриевых сплавов с парами бромистого ıла в широкой области температур и давлений. Кинетическим методом доказано цествование интерметаллических соединений NaSn и $NaSn_2$.

На сплаве NaSn с ясно выраженным периодом индукции идет реакция образования Et_4. На сплаве $NaSn_2$ при низких температурах образуется $SnEt_4$, а при высоких Et_2Br_2. Предложен механизм, объясняющий наблюденные особенности реакции.

В первой работе, посвященной кинетическому методу физико-хими- ского анализа [1], мы описали опыты со сплавами Na + Pb, которые и сравнительно низких температурах вступают в реакцию с парами юидалкилов.

Мы наблюдали торможение этой реакции, если температура подни- лась выше некоторого критического значения.

Реакция свинцово-натриевых сплавов с парами C_2H_5Cl идет с хорошо раженным периодом индукции, величина которого зависит от давления, пературы и состава сплава.

Если на оси абсцисс откладывать состав сплавов, а на оси ординат пе- од индукции, то получается кривая с сингулярной точкой, отвечающей ерметаллическому соединению состава NaPb.

Желая проверить применимость кинетического метода физико-хими- кого анализа для других систем, мы выбрали для изучения бинарную тему Na + Sn.

Масьюсон [2] изучил термическим методом эту систему, причем было азано, что в ней образуется ряд соединений: Na_4Sn, Na_2Sn, NaSn и, оятно, Na_4Sn_3 и $NaSn_2$.

Мы поставили задачу изучить систему Na + Sn кинетическим мето- по скорости реакции сплавов различного состава с парами галоид- илов.

1. Методика эксперимента

Установка, которой мы пользовались для кинетических опытов, ıь незначительно отличалась от описанной в нашей предыдущей работе

Навеска сплава натрия с оловом помещалась в специальный реак- нный сосуд, который откачивался, запаивался и помещался в термо- г.

В начале опыта мы вводили в реакционный сосуд определенное коли- гво паров галоидалкила и наблюдали за ходом реакции по падению дав- ия.

Приготовление и очистка веществ. Натрий и олово для готовления сплавов, как показали химический и спектрохимический лизы, содержали менее 0,2% примесей. В олове мы нашли 0,01% же- а, 0,02% свинца и 0,17% сурьмы.

Методика приготовления и анализа сплавов не отличалась от описан- в предыдущей статье [1]. Результаты части анализов приведены в л. 1.

Таблица 1

Результаты анализов сплавов Na+Sn

Номер сплава	Вес. % Na в сплаве			Номер сплава	Вес. % Na в сплаве		
	по шихте	по выделению водорода	по титрованию кислотой		по шихте	по выделению водорода	по титрован кислотой
1	2,0	1,9	2,0	10	11,0	10,9	11,0
2	3,0	3,1	3,1	11	12,0	12,1	12,2
3	4,0	4,0	4,05	12	13,0	13,0	13,1
4	5,0	5,05	5,1	13	13,5	13,4	13,5
5	6,0	6,0	6,1	14	15,0	14,9	15,1
6	7,0	7,1	7,2	15	16,3	16,1	16,2
7	7,5	7,5	7,6	16	17,0	16,8	16,9
8	8,8	8,9	8,8	17	17,8	17,3	17,5
9	10,5	10,5	10,5	18	18,2	17,8	17,9
				19	18,8	18,2	18,3

Как и в случае приготовления свинцово-натриевых сплавов, выгор ние натрия было незначительным. Натрий с оловом образует мелкокр сталлические хрупкие сплавы. Хрупкость заметна при содержании н трия около 5% и растет при повышении весового процента натрия.

Оловянно-натриевые сплавы имеют блестящую серебряную поверхнос и быстро окисляются на воздухе.

Приготовление и очистка хлористого этила описаны в предыдущей р боте.

Бромистый этил готовился из этилового спирта и NaBr, промывал H_2SO_4, высушивался и подвергался перегонке с дефлегматором, приче собиралась фракция, кипевшая при 37,8—38,3° С.

В табл. 2 приведено давление пара приготовленного нами C_2H_5B Наши данные хорошо совпали с данными Реньо [4].

Таблица 2

Упругость пара C_2H_5Br

T°C	P мм	
	наш препарат	табличные данные
0	165	165,6
10	257	257
20	386	387
30	563	564,5
40	800	802

2. Результаты эксперимента

Органические соединения олова впервые были получены Левигом в результате реакции иодистых алкилов со сплавом 20% Na и 80% S Затем Каур [6] провел синтез тетраалкилов олова, применяя сплавы содержанием натрия от 2 до 20%.

При реакции галоидалкилов со сплавами Na + Sn наряду с тетра килами олова получаются различные галоидалкилы олова. Так, при ре ции с парами C_2H_5I получается смесь, содержащая $Sn(C_2H_5)_4$, $Sn(C_2H_$ $Sn(C_2H_5)_2I_2$ и другие соединения.

Ряд проделанных нами ориентировочных опытов показал, что оловянн натриевые сплавы гораздо быстрее реагируют с C_2H_5Br, чем с C_2H

з этом отношении они отличаются от свинцово-натриевых сплавов, ко-ые с хлористым этилом реагируют быстрее. Поэтому все дальнейшие лты мы производили с парами бромистого этила.

А. Характер кинетических кривых

Реакция оловянно-натриевых сплавов с бромистым этилом идет с само-корением. После впуска паров C_2H_5Br в реакционный сосуд со сплавом вление в течение некоторого времени остается практически постоян-м. Потом оно начинает падать, сначала очень медленно, а потом все стрее и быстрее.

Характер кинетических кривых, получающихся при реакции 600 мм H_5Br со сплавом, содержащим 50 ат.% олова, виден из рис. 1.

Время от впуска паров C_2H_5Br в реакционный сосуд до момента, когда вление упадет на 2 мм, мы условно считали периодом индукции. Во время

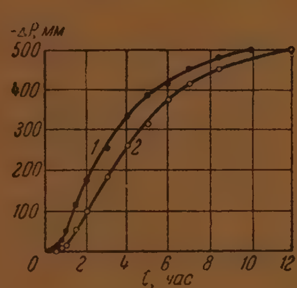


Рис. 1. Падение давления при реакции 600 мм C_2H_5Br со сплавом NaSn при 50° С (кривая *1*) и 75° С (кривая *2*).

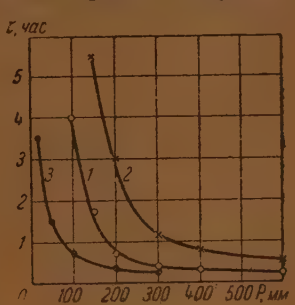


Рис. 2. Зависимость периода индукции от начального давления C_2H_5Br при реакции со сплавом NaSn при 50° С (кривая *1*), со сплавом $NaSn_2$ при 50° С (кривая *2*) и со сплавом $NaSn_2$ при 75° С (кривая *3*).

акции сплава NaSn с парами бромистого этила в реакционном сосуде разуются капли прозрачной бесцветной жидкости.

Эта жидкость может быть легко перегнана в охлаждаемую ловушку, единенную с реакционным сосудом. Сильное нагревание ловушки при-дит к разложению продукта реакции, причем на стенках образуется оло-нное зеркало. Можно думать, что в реакционном сосуде образуется $(C_2H_5)_4$, подобно тому как при реакции сплава NaPb с C_2H_5Cl идет обра-зание тетраэтилсвинца. Реакция сплавов, более богатых оловом, на-имер сплава $NaSn_2$ с C_2H_5Br, при низких температурах (до 50—55° С) кже приводит к образованию $Sn(C_2H_5)_4$.

При повышении температуры мы наблюдали обильное образование гко летучего кристаллического продукта, который осаждается в виде изматических кристаллов в холодных частях прибора. Судя по темпе-туре плавления (около 60° С), эти кристаллы — не что иное, как ди-омдиэтилолово, которое плавится при 64° С [7].

Образование $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ мы наблюдали до 160—170° С. При по-шении температуры до 300° С реакция идет еще быстрее, но в резуль-те ее образуется темная маслообразная жидкость, вероятно, продукты рмического разложения $Sn(C_2H_5)_2Br_2$.

Б. Зависимость периода индукции от давления

Период индукции исследуемой реакции сокращается при повышении вления паров C_2H_5Br. Для количественного изучения этой зависимости ı проделали несколько серий экспериментов при 50° С и 75° С с различ-ıми сплавами, меняя давление C_2H_5Br от 20 до 600 мм.

Результаты наших опытов со сплавами NaSn и $NaSn_2$ изображены н рис. 2.

Как видно из рисунка, при повышении давления C_2H_5Br период и дукции τ уменьшается сначала быстро, а потом значительно медленне

В нашей работе со сплавами Na + Pb наблюдалась аналогичная зак номерность, причем зависимость τ от P можно было описать формулой вид

$$\tau\,(ap^{1/2} - b) = \text{const}. \qquad (1$$

Чтобы проверить применимость этой формулы к случаю реакци C_2H_5Br со сплавами Na + Sn, мы изобразили результаты наших опыто на рис. 3 в координатах $\frac{1}{\tau}$ и $\sqrt{p}$.

Как видно из рис. 3, точки, отвечающие опытам со сплавами NaS и $NaSn_2$ при 50° С, хорошо ложатся на прямые (прямые *1* и *2*). Экспери ментальные точки, отвечающи опытам со сплавом $NaSn_2$ пр T = 75° С, ложатся на пунктир ную кривую *3*.

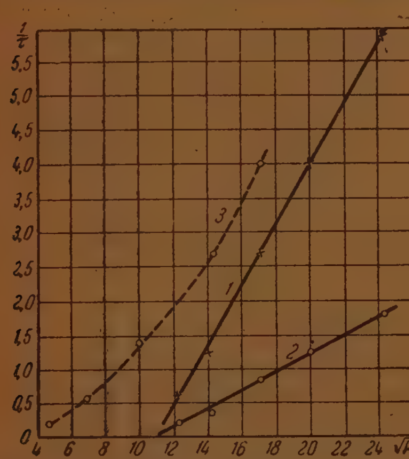


Рис. 3. Зависимость периода индукции от давления бромистого этила в координатах $\frac{1}{\tau}$ и $\sqrt{p}$. Реакция со сплавом NaSn при 50° С (прямая *1*), со сплавом $NaSn_2$ при 50° С (прямая *2*) и со сплавом $NaSn_2$ при 75° С (кривая *3*).

Таким образом, эмпирическо уравнение (1) удовлетворительн описывает зависимость τ от p пр низких температурах, но непри годно для описания результато опытов при высоких температу рах, например при 75° С. В по следнем случае период индукци быстрее сокращается при повыше нии давления, чем это следует и формулы (1).

Данные, полученные в опыта со сплавами $NaSn_2$ при высоки температурах, могут быть описа ны эмпирической формулой

$$\tau\,(p + a) = \text{const}. \qquad (2$$

Это видно из рис. 4, где экспе риментальные точки, нанесенны в системе координат $\frac{1}{\tau}$ и p, хоро шо ложатся на прямую. Получен ный результат в согласии с описанными выше фактами заставляет сде лать заключение, что механизм реакции сплава $NaSn_2$ с C_2H_5Br изме няется при повышении температуры.

В. Зависимость периода индукции от температуры

Влияние температуры на период индукции было изучено на пример реакции C_2H_5Br с интерметаллическими соединениями NaSn и NaSn в области температур от 25 до 95° С.

В серии опытов со сплавами NaSn при начальном давлении C_2H_5E 300 мм период индукции закономерно сокращался при повышении тем пературы от 25 до 55° С. Дальнейшее повышение температуры приво дит к удлинению периода индукции. Аналогичная зависимость τ от тем пературы наблюдается и при более высоком давлении паров C_2H_5B как это видно из кривых *1* и *2* на рис. 5, где изображены результаты на ших опытов. При 400 мм C_2H_5Br минимальный период индукции наблю дается при 60° С.

Эффект торможения реакции при повышении температуры наблю-ался нами также при изучении кинетики образования тетраэтилсвинца], где имеет место явление верхнего температурного предела.

В случае реакции паров C_2H_5Br со сплавом NaSn это явление выражено нее резко, но, вероятно, имеет ту же природу. К этому вопросу мы вер-мся при обсуждении результатов наших экспериментов.

В опытах со сплавом $NaSn_2$ при давлении 300 мм период индукции авно уменьшался при повышении температуры от 25° до 60° С. Даль-йшее повышение температуры влечет за собой резкое сокращение пе-ода индукции, как показано на рис. 5 (кривая *3*).

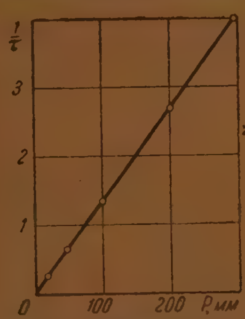


Рис. 4. Зависимость периода индукции от давления C_2H_5Br при реакции со сплавом $NaSn_2$ при 75° С в координатах $\frac{1}{\tau}$ и *p*.

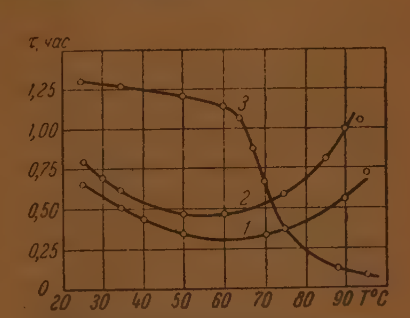


Рис. 5. Зависимость периода индукции от температуры при реакции со сплавом NaSn при *p* = 300 мм (кривая, *1*), со сплавом NaSn при *p* = 400 мм (кривая *2*) и со сплавом $NaSn_2$ при *p* = 300 мм (кривая *3*).

Как было упомянуто выше, при реакции на сплаве $NaSn_2$ в об-сти температур 55—160° С наблюдается образование кристаллов $(C_2H_5)_2Br_2$.

Следует отметить, что образование $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ при реакции метал-ческого олова с бромистым этилом при нагревании в запаянной трубке 170—180° С описано Грютнером и Краузе в работе, опубликованной в 17 г. [8].

Нам удалось наблюдать синтез этого соединения в гораздо более мяг-х условиях, очевидно, благодаря каталитическому влиянию натрия.

Таким образом, все наши опыты однозначно свидетельствуют о том, о при реакции сплава $NaSn_2$ с C_2H_5Br при низких и высоких температу-х получаются различные продукты.

Зависимость периода индукции от состава сплава

Изучив общие кинетические закономерности реакции сплавов Sn + Na с парами C_2H_5Br и зависимость периода индукции от давления и тем-ратуры, мы приступили к исследованию основного вопроса — влияния период индукции состава сплава.

Исследованию были подвергнуты сплавы с содержанием натрия от до 20,5 вес.%, что соответствует изменению содержания натрия от 9,6 57,1 ат.%.

Периоды индукции исследовались при давлении паров C_2H_5Br 150 и 0 мм при 25, 50 и 75° С.

Сплавы с небольшим содержанием натрия (10—25 ат.%) реагируют C_2H_5Br со сравнительно большими периодами индукции—порядка 6— часов. По мере обогащения сплава натрием до 33,3 ат.% период индук-ии резко сокращается.

Аналогичное сокращение периода индукции наблюдается при умен-шении содержания натрия от 57—53 до 50 ат.%, как это видно из экспер-ментальных кривых, изображенных на рис. 6.

При изменении содержания натрия в сплаве от 33,3 до 50% пери индукции изменяется по линейному закону.

Систему Na + Sn нам удалось исследовать кинетическим методом широком интервале концентраций — от 9 до 57 ат.% натрия.

Исследование показало, что система Na + Sn по ряду кинетическ свойств весьма напоминает ранее изученную нами систему Na + Pb.

Нам удалось наблюдать также ряд специфических особенностей ол вянно-натриевых сплавов. В системе Na + Sn кинетический метод позв лил обнаружить два интерметаллических соединения, которым на кривы период индукции — состав отвечают сингулярные точки.

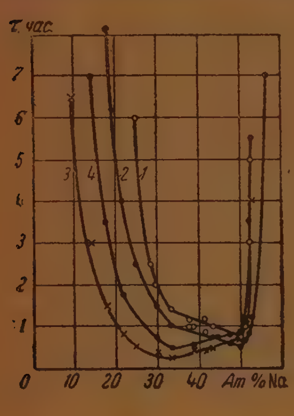


Рис. 6. Зависимость периода индукции от состава сплавов Na + Sn при 25° C и $p = 300$ мм (кривая 1), при 50° C и $p = 300$ мм (кривая 2), при 75° C и $p = 300$ мм (кривая 3) и при 75° C и $p = 150$ мм (кривая 4).

Рис. 7. Зависимость температуры плавления от с става сплавов Na + Sn по Масьюсону. На диаграм нанесены кинетические кривые *ABCD* и *EFG*. снятые соответственно при 75° C и 50° C. $p = 300$ C_2H_5Br.

На рис. 7 приведена кривая ликвидуса для бинарной системы Na + S взятая из монографии Хансена [9].

На этой кривой четко выделяется сингулярная точка, отвечающая о разованию соединения NaSn. Соединение $NaSn_2$, устойчивое только н же 300° C, образуется по перитектической реакции между NaSn и жи кой фазой, содержащей 75 ат.% Sn.

Для сравнения на этом же рисунке нанесены наши кривые зав симости периода индукции от состава сплавов. На этих кривых яс видны сингулярные точки, отвечающие соединениям NaSn и $NaSn_2$. Л нейное изменение периода индукции при изменении содержания натри в сплаве от 33,3 до 50% (между сингулярными точками) объясняетс очевидно, тем, что соединения NaSn и $NaSn_2$ в твердом состоянии обр зуют механические смеси. Системы этого типа не образуют эвтекти и их свойства меняются с составом приблизительно по линейном закону [10].

3. Обсуждение результатов

При обсуждении результатов исследования реакции C_2H_5Cl со спл вами Na + Pb мы считали, что этот процесс является цепной реакцией разветвляющимися цепями [1]. Однако в цитированной работе было ук

зано, что с одинаковым правом можно считать реакцию сплавов Na + Pb с парами C_2H_5Cl топохимической.

Топохимический механизм ускорения последней реакции был нами рассмотрен в докладе на конференции Горьковского института химии в 1946 г. Подобный механизм с некоторыми дополнениями может также хорошо объяснить особенности реакции сплава NaSn с парами C_2H_5Br, изученной в настоящей работе.

Предположим, что в реакцию вступают молекулы интерметаллического соединения NaSn и адсорбированные молекулы бромистого этила. При этом образуется новая фаза — бромистый натрий. Реакция идет на границе раздела фаз. Этот гипотетический механизм может быть описан схемой:

$$C_2H_5Br \rightleftarrows C_2H_5Br_{адс.} \qquad I$$

$$NaBr + NaSn + C_2H_5Br_{адс.} \xrightarrow{k'_1} SnC_2H_5 + 2NaBr \qquad II$$

$$NaBr + NaSn + SnC_2H_5 + C_2H_5Br \rightarrow Sn(C_2H_5)_2 + 2NaBr + Sn$$

Далее идут с большой скоростью аналогичные процессы образования $Sn(C_2H_5)_3$ и $Sn(C_2H_5)_4$.

Возможен также обратный процесс

$$SnC_2H_5 + NaBr \xrightarrow{k'_2} NaSn + C_2H_5Br, \qquad III$$

идущий со сравнительно большой энергией активации.

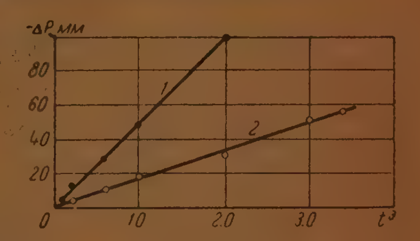


Рис. 8. Зависимость падения давления от t^3 при реакции 600 мм C_2H_5Br со сплавом NaSn при 50° C (прямая *1*) и при 75° C (прямая *2*).

Скорость роста кристаллов NaBr пропорциональна поверхности образовавшихся зародышей и описывается уравнением:

$$\frac{d(NaBr)}{dt} = k'_1 C_2H_5Br_{адс}(NaBr)^{2/3} - k'_2(NaBr)^{2/3}. \qquad (3)$$

Если положить

$$C_2H_5Br_{адс.} = ap^{1/3} \qquad (4)$$

$$k'_1 a = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \qquad (5)$$

$$k'_2 = k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}, \qquad (6)$$

то в результате интегрирования уравнения (3) получается:

$$(NaBr)^{1/3} = \frac{1}{3}\left(k_1 p^{1/3} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}\right) t. \qquad (7)$$

Положив

$$k_1 p^{1/3} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} = \varphi, \qquad (8)$$

получим для начальных стадий реакции, когда φ = const,

$$(NaBr) = \frac{1}{27}\varphi^3 t^3. \qquad (9)$$

Так как падение давления в реакционном сосуде пропорционально количеству образовавшегося NaBr, имеем

$$-\Delta p = at^3. \qquad (10)$$

Насколько хорошо соблюдается этот закон топохимических реакций в нашем случае, видно из рис. 8, где результаты некоторых наших опытов изображены в координатах $-\Delta p$ и t^3.

Разумеется, закон (10) справедлив только для небольших глубин превращения, так как при интегрировании уравнения (3) мы считали, что $\varphi = \text{const}$.

Концом периода индукции τ мы считали тот момент, когда падение давления $-\Delta p = 2$ мм $= \text{const}$. Отсюда следует, что

$$\varphi\tau = \tau\left(k_1 p^{1/2} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}\right) = \text{const}. \tag{11}$$

Легко видеть, что при $T = \text{const}$ формула (11) совпадает с эмпирической формулой (1), хорошо описывающей зависимость периода индукции от давления C_2H_5Br.

При постоянном давлении формула (11) должна описывать зависимость периода индукции от температуры, в частности наблюдавшееся нами явление минимума периода индукции при некоторой температуре T_0.

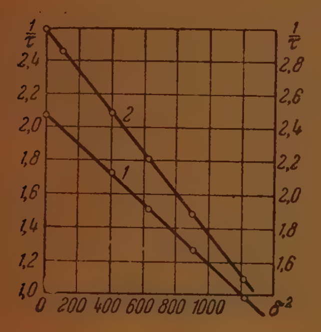


Рис. 9. Зависимость периода индукции от температуры в координатах $\frac{1}{\tau}$ и δ^2 при реакции сплава NaSn с C_2H_5Br при 300 мм (прямая *1*) и при 400 мм (прямая *2*, шкала справа)

Для исследования зависимости τ от T воспользуемся методом Франк-Каменецкого [11]. Полагая $T = T_0 + \delta$, мы приведем формулу (8) к виду:

$$\varphi \cong k_1 p^{1/2} e^{-\frac{E_1}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{E_1}{RT_0^2}\delta} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT_0}} \cdot e^{-\frac{E_2}{RT_0^2}\delta} \tag{12}$$

При $\delta = 0$ τ имеет минимальное, а φ — максимальное значение. Приравнивая производную $\frac{d\varphi}{d\delta}$ нулю и полагая $\delta = 0$, получаем:

$$\frac{k_2}{k_1 p^{1/2}} = \frac{E_1}{E_2} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT_0}}. \tag{13}$$

Из (11), (12) и (13) следует, что

$$\tau k_1 p^{1/2} e^{-\frac{E_1}{RT_0}} \left(e^{\frac{E_1}{RT_0^2}\delta} - \frac{E_1}{E_2} e^{\frac{E_2}{RT_0^2}\delta}\right) = \text{const}. \tag{14}$$

Разлагая в ряд $e^{\frac{E}{RT_0^2}\delta}$ и ограничиваясь для малых δ тремя членами разложения, получаем:

$$\tau\left[\frac{E_2 - E_1}{E_2} - \frac{E_1(E_2 - E_1)}{2R^2T_0^4}\delta^2\right] = Bp^{-1/2} e^{\frac{E_1}{RT_0}} = A. \tag{15}$$

Полагая $\frac{E_2 - E_1}{E_2 A} = \alpha$ и $\frac{E_1(E_2 - E_1)}{2R^2T_0^4 A} = \beta$, имеем

$$\frac{1}{\tau} = \alpha - \beta\delta^2. \tag{16}$$

Для проверки этой формулы результаты наших опытов по исследованию периодов индукции при реакции сплава NaSn с парами C_2H_5Br при давлениях 300 и 400 мм изображены на рис. 9 в координатах $\frac{1}{\tau}$ и δ^2.

Формула (16) хорошо описывает результаты опытов, так как экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые.

При вычислении δ для прямой *1* при $p = 300$ мм принято $T_0 = 328°$ абс. В этом случае $\alpha = 2{,}08$ и $\beta = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ и формула (16) принимает вид:

$$\frac{1}{\tau} = 2{,}08 - 0{,}9 \cdot 10^{-3}\delta^2. \tag{17}$$

Из формул (15) и (16) следует, что

$$E_1E_2 = 2R^2T_0^4 \frac{\beta}{\alpha} = 40{,}3 \cdot 10^6. \tag{18}$$

При $p = 400$ мм минимум τ наблюдается при $T_0' = 333°$ абс. Если при давлениях p_0 и p_1 температуры, при которых наблюдаются минимальные периоды индукции, равны соответственно T_0 и T_0', то, как следует из формулы (13),

$$\sqrt{\frac{p_1}{p_0}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{R} \cdot \frac{T_0' - T_0}{T_0 \cdot T_0'}} \tag{19}$$

Из последней формулы следует, что в нашем случае

$$E_2 - E_1 = 6260. \tag{20}$$

Решив систему уравнений (18) и (20), найдем энергии активации интересующих нас реакций:

$$E_1 = 3950 \text{ кал/моль},$$
$$E_2 = 10\,210 \text{ кал/моль}.$$

Зная величины E_1 и E_2, использовав уравнение (15) и приняв во внимание, что при $p = 400$ мм $\tau_{min} = 0{,}33$ час., легко привести формулу (16) к виду:

$$\frac{1}{\tau} = 3{,}0 - 1{,}22 \cdot 10^{-3}\delta^2. \tag{21}$$

Кривые *1* и *2* на рис. 5 построены по формулам (17) и (21). Экспериментальные точки хорошо ложатся на эти кривые, свидетельствуя о том, что предложенная нами схема удовлетворительно описывает кинетику реакций бромистого этила со сплавом NaSn.

Остается рассмотреть особенности реакции C_2H_5Br со сплавом $NaSn_2$. В последнем случае, кроме реакций I, II и III, могут, очевидно, итти следующие реакции:

$$NaSn_2 + C_2H_5Br + NaSn \xrightarrow{k_3'} NaSn + SnC_2H_5 + NaBr + Sn \qquad \text{IV}$$

$$SnC_2H_5 + C_2H_5Br \rightarrow Sn(C_2H_5)_2Br \qquad \text{V}$$

$$Sn(C_2H_5)_2Br + NaBr + Sn \rightarrow Sn(C_2H_5)_2Br_2 + NaSn. \qquad \text{VI}$$

Согласно этой схеме, NaSn играет роль катализатора и обусловливает автокаталитическое развитие реакции. Малая концентрация Na в сплаве $NaSn_2$ по сравнению со сплавом Nan благоприятствует протеканию реак-

ции в этом направлении. Если принять во внимание все возможные реакции от I до VI, то для φ получается выражение:

$$\varphi = k_1 p^{1/2} e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} + k_3 p e^{-\frac{E_3}{RT}}. \qquad (22)$$

Если E_3 велико, то при низких температурах третьим членом в выражении (22) можно пренебречь. Наоборот, при высоких температурах третий член является основным и, можно положить:

$$\tau p e^{-\frac{E_3}{RT}} = \text{const}. \qquad (23)$$

При $T = \text{const}$ эта формула совпадает с эмпирической формулой (2), если в последней принять $a = 0$.

Как видно из рис. 4, прямая, проведенная через экспериментальные точки, почти точно проходит через начало координат и a действительно близко к нулю. Из формулы (23) следует также, что при $p = \text{const}$

$$\lg \tau = A + \frac{E_3}{4{,}6} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (24)$$

Если полученные нами данные по зависимости τ от T (рис. 5, кривая *3*) изобразить в координатах $\lg\tau$ и $\frac{1}{T}$, как это сделано на рис. 10, то через экспериментальные точки, полученные при $T > 65°$ C, можно провести прямую *1*, из наклона которой следует, что $E_3 = 21\,000$ кал/моль. В этой области температур образуется $Sn(C_2H_5)_2Br_2$.

При $T < 65°$ C основным продуктом реакции является $Sn(C_2H_5)_4$, и τ мало изменяется при понижении температуры. Кажущаяся энергия активации в этой области, как можно рассчитать по наклону прямой *2* на рис. 10, равна 1000 кал/моль. Этот результат легко объясняется тем, что температурные изменения 1-го и 2-го членов в выражении для φ (22)

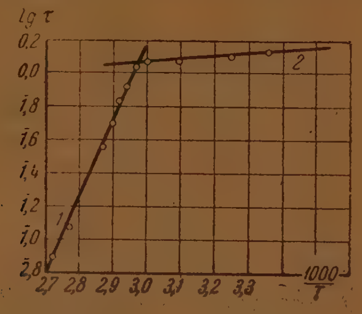


Рис. 10. Зависимость периода индукции от температуры при реакции сплава $NaSn_2$ с 300 мм C_2H_5Br в координатах $\lg\tau$ и $\frac{1}{T}$

частично компенсируют друг друга, а 3-й член в низкотемпературной области очень мал.

Выводы

1. При помощи кинетического метода физико-химического анализа в сплавах Na + Sn обнаружены интерметаллические соединения NaSn и $NaSn_2$.

2. Изучена автокаталитическая кинетика реакции C_2H_5Br со сплавами Na + Sn.

3. Исследована зависимость периода индукции реакции образования $Sn(C_2H_5)_4$ и $Sn(C_2H_5)_2Br_2$ от давления, температуры и состава сплавов.

4. Предложен механизм топохимической реакции C_2H_5Br со сплавами $Na + Sn$, позволяющий количественно описать наблюденные факты.

Горьковский государственный университет
Научно-исследовательский институт
химии
Горький

Поступила
22. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим. **20**, 1347, 1946.
2. C. H. Mathewson, Zs. anorg. allg. Ch. **46**, 94, 1905.
3. М. М. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармац. препаратов, стр. 121, Гостехиздат, 1933.
4. Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 339, 1862.
5. C. Löwig, Ann. **84**, 320, 1852.
6. Cahours, Ann. **114**, 244, 1860.
7. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлорг. соед., вып. 5, стр. 48, изд. АН СССР, Москва, 1947.
8. Grüttner u. Krause, Ber. **150**, 1551, 1917.
9. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, II, 877, ГОНТИ, 1941.
10. Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ, Москва, 1940.
11. Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН **18**, 411, 1938; Журн. физ. хим. **13**, 738, 1939.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

III. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Na—Pb—Mg С ПАРАМИ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

В. А. Шушунов и Ю. А. Шляпников

Предложенный ранее кинетический метод физико-химического анализа распро-ранен на тройную систему Mg — Na — Pb. В работе исследуется зависимость пе-иода индукции реакции образования тетраэтилсвинца от концентрации составляющих ройную систему компонентов.

В предыдущей работе [1] были описаны результаты исследования би-арных металлических систем кинетическим методом. Было установлено, то кинетический метод дает возмож-ость определить состав сплава, об-ладающего наиболее высокой реакцион-ой способностью по отношению к га-оидалкилам. Такими сплавами явля-тся интерметаллические соединения.

В данной работе было проведено сследование тройной системы Mg — a — Pb, сплавы которой, согласно казаниям патентной литературы, при-одны для промышленного синтеза етраэтилсвинца [2, 3].

а) Исходные вещества и поря-ок проведения опыта. Применяв-ийся в настоящей работе C_2H_5Cl был изготов-ен обычным методом [4] и очищался дву-ратной перегонкой, причем собиралась фрак-ия, кипевшая при 760 мм в интервале 12—,5°С. Для контроля чистоты хлористого тила мы определяли давление его пара при мпературах от 0 до 40° С. Полученные дан-ые с точностью 1—2% совпадали с данными нкинса [5].

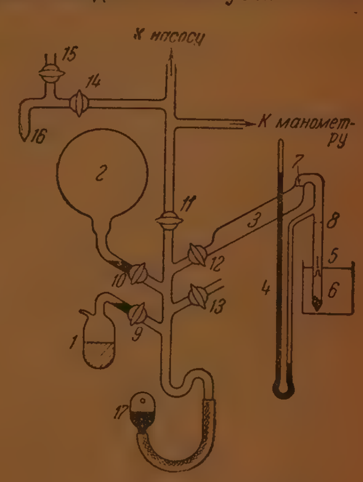


Рис. 1. Схема установки.

Сплавы готовились из натрия и магния отечественного производства и свинца арки «Special». Чистота металлов проверялась спектрохимически.

Тройные сплавы готовились из навесок заранее приготовленной лигатуры магния, винца и натрия. Сплавление металлов призводилось в пирексовой пробирке при цательном перемешивании, причем навеска натрия вносилась в расплавленный сплав агния со свинцом.

Мы обнаружили, что лигатура с содержанием магния бо́льшим 3 вес. % очень ыстро окисляется на воздухе, и поэтому работали со сплавами, содержащими не более вес. % Mg.

Тройные сплавы хранились в банках с притертой пробкой под слоем обезвожен-ого толуола.

Кинетика реакции образования тетраэтилсвинца изучалась статическим методом о падению давления в реакционном сосуде. Так как хлористый этил и тетраэтилсвинец астворяются в вакуумной замазке, установка была собрана так, чтобы во время реак-ии контакт реагирующих паров с замазкой был исключен.

Схема применявшейся нами установки изображена на рис. 1.

При закрытом кране *11* в месте, обозначенном на схеме цифрой *8*, к вакуумной становке припаивался в вертикальном положении реакционный сосуд *5* с испытуемым плавом. Затем из перепускного сосуда *3* откачивались газы до вакуума в несколько диниц 10^{-4} мм Hg. Помещенный в реакционный сосуд железный стерженек подни-ался с помощью магнита и при своем падении разбивал капилляр перемычки. При этом вторая половина реакционного сосуда, в которую помещен сплав, сообщалась вакуумной установкой. После того как капилляр разбивался, в реакционном сосуде

всегда обнаруживалось некоторое количество газов, выделившихся при вторичном плавлении сплава в вакууме. Эти газы также эвакуировались, затем при закрытом кране *11* через кран *10* из колбы *2* вплескивался хлористый этил.

Поднимая наполненный ртутью резервуар *17*, мы выжимали галоидалкил в перепускной сосуд *3*, который при этом также наполняли ртутью до предела, обозначенного на схеме цифрой *7*. Давление этилхлорида в реакционном сосуде при этом достигало заданного значения. Закрыв кран *12*, мы замечали время начала опыта и по шкале ртутного манометра *4* следили за изменением давления, которое характеризовало интенсивность химического процесса.

Для заполнения парообразным хлористым этилом колбы *2* служил сосуд *1* с жидким препаратом, из которого при многократном вымораживании тщательно удалялся растворившийся в нем воздух.

Наиболее ответственная деталь описанной установки — реакционный сосуд. Он представляет собой тонкостенную стеклянную трубку диаметром 7—8 мм, снабженную перегородкой, переходящей в капилляр, как изображено на рис. 2.

Приготовление сплава для испытания производилось следующим образом. 0,25—0,3 г навески определенного состава помещались в реакционный сосуд, который потом концом *B* припаивался к отростку *16* вакуумной установки. После этого на реакционном сосуде делалась перетяжка, как это показано пунктиром на рис. 2, *a*, и через кран *14*



Рис. 2. Реакционный сосуд: *a* — до припайки, *b*—после отпайки. *1*—железный стерженек, *2* — капилляр, *3* — сплав.

из него откачивались воздух и толуол, попавший в сосуд вместе со сплавом. Для более быстрого и полного удаления толуола и адсорбированного сплавами и стеклом сосуда воздуха производилось осторожное обогревание части реакционного сосуда со сплавом в пламени газовой горелки. Когда эвакуация газа из сосуда заканчивалась, в месте перетяжки он отпаивался от вакуумной установки и сплав осторожно расплавлялся в пламени газовой горелки. Охлаждаясь при легком встряхивании реакционного сосуда, сплав быстро кристаллизовался, причем окислы металлов оставались на стенках сосуда.

При таком способе приготовления препарата получалась блестящая, состоящая из кристаллов, свободная от окислов поверхность сплава.

Поместив железный стерженек в реакционный сосуд (рис. 2*б*), мы припаивали его концом *A* к вакуумной установке в месте, обозначенном на схеме цифрой *8*, и производили описанные выше операции.

Объем реакционного сосуда вместе с незаполненной ртутью частью манометра оставался во всех опытах постоянным и был равен приблизительно 35 мл.

б) Характер реакции хлористого этила с тройным сплавом. Процесс образования ТЭС из этилхлорида и тройного сплава имеет такой же характер, как и в случае бинарного свинцово-натриевого сплава, т. е. в начальный момент времени реакция идет очень медленно (период индукции), а затем ее скорость быстро возрастает. Величина периода индукции также заметно изменяется с давлением пара хлористого этила, температурой и составом сплава.

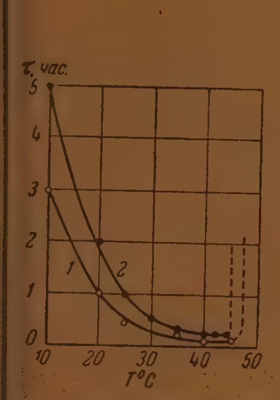
На рис. 3 показано, как изменяется период индукции с температурой для тройных сплавов (кривая *1*). Для сравнения приведена кривая *2*, выражающая ту же зависимость в случае реакции со сплавом NaPb. Как видно из рис. 2, характер температурной зависимости периода индукции не изменяется от добавления магния к NaPb. При комнатной температуре реакция с тройным сплавом наступает значительно раньше, чем с бинарным. Это имеет место также и в случае более высоких температур, вплоть до критической, подробно исследованной ранее [1].

в) Зависимость периода индукции от состава сплава. В литературе имеются указания на то, что добавки к свинцовонатриевым сплавам магния в количестве 0,05—1 вес. % повышают реакционную способность последних по отношению к хлористому этилу [2, 3].

Мы исследовали реакцию парообразного этилхлорида с тройными ıлавами, концентрация магния в которых изменялась от 0 до 2 вес.%.

Результаты наших исследований представлены в виде кривой на рис. 4, ıражающей зависимость периода индукции от концентрации Mg в сплаве ри неизменном соотношении концентраций натрия и свинца. Добавка агния до 0,2 вес.% к сплаву NaPb ведет к некоторому понижению пеиода индукции, а дальнейшее повышение содержания магния в сплаве, зоборот, вызывает рост τ по линейному закону.

Объяснение этого интересного явления надо искать в структуре тройых сплавов. По данным Курнакова [6] растворимость магния в свинце



ис. 3. Зависимость перио- і индукции от темпера- ·ры для сплава NaPb :ривая 2) и для того же ілава с примесью 0,1% Mg :ривая 1), $P_{C_2H_5Cl}$ = 400 мм.

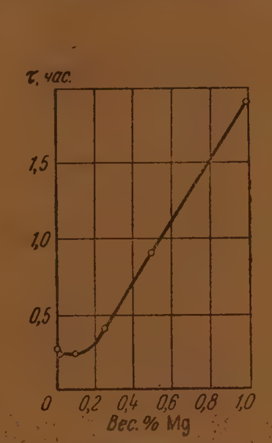


Рис. 4. Зависимость периода индукции от добавок магния к сплаву NaPb, p = 400 мм, T = 35° С.

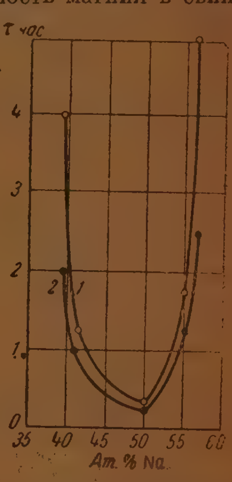


Рис. 5. Зависимость периода индукции от концентрации натрия в тройном сплаве при p = 400 мм и T = 35°С. 1 — сплавы Na + Pb, 2 — сплавы Na + Pb + 0,1 вес. % Mg.

ри 20° С равна 0,2%. Что касается растворимости магния в натрии, то, этласно работам Масьюсона [7], эти металлы не смешиваются даже в идком состоянии.

Если предположить, что с добавками натрия граница растворимости агния в свинце остается неизменной или же несколько смещается в стоону его меньших концентраций, то пологий участок кривой рис. 4 будет твечать твердому раствору магния в NaPb, а начиная с концентрации ,15—0,20 вес. % Mg — гетерогенному сплаву.

Как изменяется период индукции в зависимости от концентраций натия в тройном сплаве при неизменном содержании магния, показано на ис. 5. Из рисунка видно, что добавки магния к бинарным свинцово-натиевым сплавам не вызывают значительного повышения их реакционной пособности, как это имеет место в случае примеси калия.

Выводы

1. Установлено, что примесь магния к сплаву NaPb не изменяет хаактера кинетических кривых реакции образования тетраэтилсвинца. Зависимость периода индукции от температуры при этом также остается еизменной.

2. Показано, что примесь магния до 0,2% к свинцово-натриевым сплавам заметно понижает период индукции. Дальнейшее увеличение концентрации магния в сплаве вызывает возрастание периода индукции.

Горьковский государственный университет
Научно-исследовательский институт химии
Горький

Поступила
27. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман, В. А. Шушунов, Журн. физ. хим. 20, 1347, 1946.
2. Ам. пат. 1979254, С. II, 1955, 1935.
3. Герм. пат. 660, 442, С. I, 1857, 1939.
4. М. М. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов, Гостехиздат, 1933.
5. Jenkins a. Shorthose, Termal Properties of Ethyl Chloride. Dept. of Scientific and Industrial Research, Food Investigation Board, Special Report, No. 14, 1924.
6. Н. С. Курнаков, С. А. Погодин и Т. А. Видусова. Изв. Инст. физ.-хим. анализа 6, 266, 1933.
7. C. H. Mathewson, Zs. anorg. u. allg. Chem. 48, 193, 1906.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

IV. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Na+Pb+K С ПАРАМИ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

М. Б. Нейман и В. А. Шушунов

Кинетическим методом физико-химического анализа изучена тройная система ι+Pb+K. Исследована зависимость величины периода индукции при реакции лавов с парами этилхлорида от температуры, давления C_2H_5Cl и состава сплавов. Кинетический метод свидетельствует о том, что в тройных сплавах образуется мическое соединение NaPb, в котором натрий может быть частично заменен калием.

В наших первых работах, посвященных кинетическому методу физико-мического анализа [1,2], мы охарактеризовали реакцию двойных спла-в Na+Pb и Na+Sn с парами C_2H_5Cl и C_2H_5Br. При этом кинетиче-ий метод позволил подтвердить существование в сплавах двух соеди-ний—NaPb и NaSn и обнаружить третье соединение — $NaSn_2$.

При изучении кинетическим методом тройной системы Na + Pb + Mg м не удалось обнаружить новых химических соединений [3].

В настоящей работе мы изучили кинетическим методом тройную си-эму Na+Pb+K, которая представляет интерес не только с теорети-зкой точки зрения, но и потому, что ряд патентов предлагает применять и тройные сплавы для синтеза тетраэтилсвинца [4, 5].

1. Методика эксперимента

Тройные сплавы Na+Pb+K хорошо реагируют с парами C_2H_5Cl, ичем получается тетраэтилсвинец по реакции:

$$4NaPb+4C_2H_5Cl=4NaCl+3Pb+Pb(C_2H_5)_4.$$

Для настоящей работы мы очищали натрий, свинец и хлористый этил, к описано в нашей первой статье этой серии [1]. Тройные сплавы мы товили, исходя из заранее приготовленной лигатуры свинца с калием от альбаума.

Содержание калия в лигатуре определялось по количеству водорода, деляющегося при обработке водой навески сплава.

Несколько серий опытов было проведено со сплавами, содержащими изменное количество калия, причем изменялось отношение натрия к инцу.

Для других серий экспериментов готовились сплавы с постоянным юшением Na : Pb и с переменным содержанием калия.

Ряд опытов был произведен со сплавами, содержащими 50 атомных про-итов свинца, причем менялось в широких пределах отношение Na : K.

Кинетика реакции сплавов с парами C_2H_5Cl изучалась путем наблю-ния падения давления.

Применявшаяся для опытов установка и порядок проведения опытов исаны в предыдущей работе [3].

2. Результаты эксперимента

А. Характер кинетических кривых. Реакция тройных авов Na+Pb+K с парами C_2H_5Cl идет с хорошо выраженным пе-одом индукции. Концом периода индукции мы считали момент времени,

когда давление в реакционном сосуде падало на 2 мм. Результаты некоторых опытов с различными сплавами представлены на рис. 1.

Кинетические кривые для небольшой глубины превращения удовлетворительно описываются формулой для топохимических процессов:

$$-\Delta p = at^3, \qquad (1)$$

как это видно из табл. 1, где сопоставлены экспериментальные данные для нескольких опытов с вычисленными по формуле (1).

В согласии с патентными указаниями, примесь калия повышает активность сплава NaPb, что приводит к сокращению периода индукции реакции образования тетраэтилсвинца.

Как видно из рис. 1, период индукции при реакции со сплавом NaPb, содержащим 1% калия (кривая *1*), в четыре раза короче, чем период индукции реакции этилхлорида со сплавом NaPb при тех же условиях (кривая *3*).

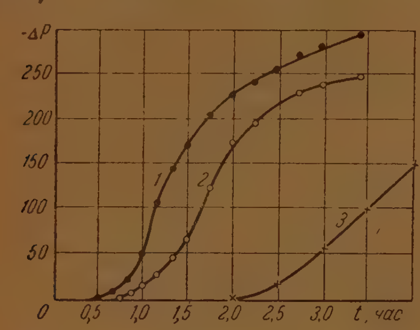


Рис. 1 Кинетика реакции C_2H_5Cl со сплавами NaPb + 1 вес. % K (кривая *1*), NaPb + 3 вес. % K (кривая *2*) и NaPb + (кривая *3*); $p = 400$ мм; $T = 20°$ C.

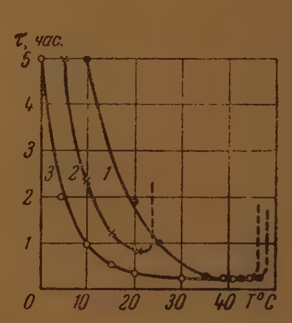


Рис. 2. Зависимость периода индукции от температуры при реакции 400 мм C_2H_5Cl со сплавами: NaPb (кривая *1*), NaPb + 6 вес. % K (кривая *2*) и NaPb + 1 вес. % K (кривая *3*).

Таблица 1

Падение давления при реакции образования тетраэтилсвинца из C_2H_5Cl и сплавов Na+Pb+K; p=400 мм; T=20°C

t час	Сплав NaPb+1% K		Сплав NaPb+3% K	
	$p_{эксп}$	$p_{выч}$	$p_{эксп}$	$p_{выч}$
0,5	3	6	0	0,2
0,75	20	19	6	7
1,00	50	50	17	18
1,25			40	37

В. Зависимость периода индукции от температуры. При повышении температуры реакционного сосуда период индукции реакции сплавов Na + Pb + K с парами C_2H_5Cl закономерно сокращается, как это видно из кривых, приведенных на рис. 2.

В этом случае, как и в ранее изученных реакциях бинарных сплавов Na + Pb и Na + Sn с парами C_2H_5Cl и C_2H_5Br, зависимость периода индукции от температуры может быть описана формулой

$$\lg\tau = A + \frac{E_1}{4{,}6T}. \qquad (2)$$

Величины E_1 для некоторых сплавов, вычисленные по формуле (2), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии активации E_1 и E_2 для реакций тройных сплавов $NaPb+x\%K$ с C_2H_5Cl при $p=400$ мм

x % K	E_1 кал/моль	E_2 кал/моль
0	21 000	29 000
1	16 000	24 000
6	19 000	26 500

Как видно из табл. 2, введение 1% калия в сплав NaPb приводит к значительному снижению энергии активации E_1. Однако при дальнейшем увеличении содержания калия в сплаве энергия активации E_1 начинает возрастать. Минимум энергии активации отвечает содержанию калия в сплаве около 1% по весу или около 3 атомных процентов.

Рис. 3. Влияние добавок калия к бинарному сплаву NaPb на критическую температуру при $p = 400$ мм.

С. Влияние примеси калия на критическую температуру. Как было нами показано ранее [1], при реакции бинарных сплавов Na + Pb с C_2H_5Cl наблюдается явление критической температуры, выше которой реакция резко замедляется. Это явление имеет место также в случае реакции тройных сплавов Na + + Pb + K с парами этилхлорида.

Примесь калия снижает критическую температуру, как это видно из рис. 3, на котором показано, как уменьшается $T_{кр}$ при возрастании содержания калия в сплаве NaPb от 0 до 6%.

В нашей ранее опубликованной работе [1] было показано, что критическая температура определяется условием:

$$k_1 p^{1/2} e^{-\frac{E_1}{RT_{кр}}} = k_2 e^{-\frac{E_2}{RT_{кр}}}. \qquad (3)$$

Из этого уравнения следует, что

$$T_{кр} = \frac{E_2 - E_1}{2{,}3 \cdot R \lg \frac{k_2}{k_1 \sqrt{p}}}. \qquad (4)$$

Если предположить, что это уравнение приложимо к рассматриваемому случаю реакции C_2H_5Cl с тройными сплавами Na+Pb+K, то при независимости k_2 и k_1 от содержания калия в сплаве изменение значения $T_{кр}$ зависит только от изменения разности $E_2 - E_1$. Вычисленные при этих предположениях значения энергии активации E_2 приведены в третьем столбце табл. 2.

Как видно из этой таблицы, примесь калия к сплаву NaPb снижает величину E_2, причем ее минимальное значение отвечает содержанию калия в сплаве около 1 вес.%.

Такое изменение величин E_1 и E_2 можно объяснить, предположив, что при введении калия в сплав NaPb закономерно изменяется постоянная кристаллической решетки, что приводит к изменению высоты потенциального барьера при реакции C_2H_5Cl со сплавом NaPb. Некоторая оптимальная величина постоянной кристаллической решетки отвечает ми-

нимуму энергии активации. Это предположение косвенно подтверждается результатами наших опытов по изучению влияния концентрации калия на кинетику реакции тройных сплавов $Na+Pb+K$ с парами C_2H_5Cl.

D. Зависимость периода индукции от состава сплава. Большая часть опытов, поставленных для выяснения зависимости периода индукции от состава сплава, была выполнена при давлении паров хлористого этила 400 мм и температуре 20° С. Результаты наших опытов с тройными сплавами при постоянном содержании калия и переменном отношении $Pb : Na$ представлены на рис. 4 в виде кривых $\tau = f$(ат.% Na).

Кривая *1* снята для бинарного сплава $Na + Pb$. В согласии с нашей ранее опубликованной работой [1], на этой кривой наблюдается ясно выраженная сингулярная точка, отвечающая образованию интерметаллического соединения NaPb. Реакция этого соединения с C_2H_5Cl идет с периодом индукции $\tau=2$ час.

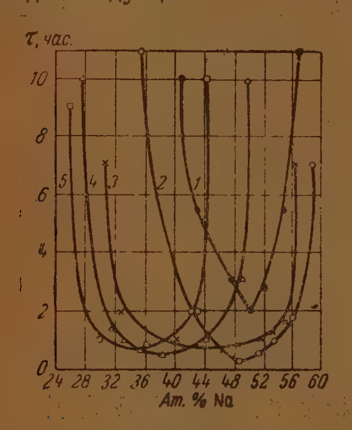


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации натрия в тройном сплаве. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* и *5* отвечают содержанию калия в сплаве 0; 1; 3; 4,5 и 6 вес. %; $p = 400$ мм, $T = 20°$ С.

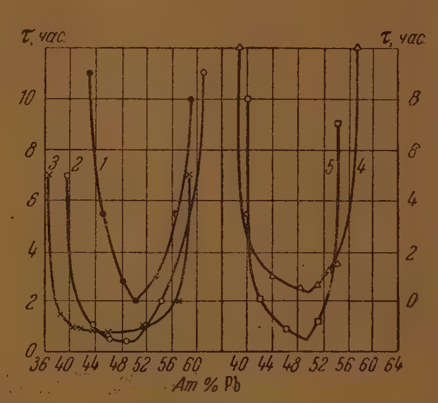


Рис. 5. Зависимость периода индукции от концентрации свинца в тройном сплаве. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* и *5* отвечают содержанию калия в сплаве 0; 1; 3; 4,5 и 6 вес. %; $p = 400$ мм, $T = 20°$ С. Для кривых *1*, *2*, *3* и *5* масштаб по ординате слева, для кривой *4* — справа.

В случае опытов со сплавами, содержащими 1% калия, мы получили кривую $\tau = f$(% Na), минимум которой лежит около 48% Na. При дальнейшем повышении содержания калия в сплаве до 6 весовых процентов минимум на кривых $\tau = f$(% Na) закономерно передвигается от 48 до 34 ат. % Na (кривые *2*, *3*, *4* и *5* на рис. 4).

На рис. 5 изображены результаты наших опытов по определению $\tau = f$ (ат. % Pb) при постоянном содержании калия в тройных сплавах. В этом случае на кривых получаются сингулярные точки, отвечающие сплавам, в которых свинец содержится в количестве 50 ат.%.

Очевидно, что эти сингулярные точки с минимальными значениями периода индукции соответствуют сплавам, в которых сумма $(Na + K)$ также составляет 50 ат.%. Для более полной характеристики кинетической диаграммы тройных сплавов $Na + Pb + K$ мы исследовали несколько серий сплавов с постоянной концентрацией свинца.

Результаты наших опытов со сплавами, содержащими 44, 50 и 56 ат.% Pb, изображены на рис. 6 в виде кривых $\tau = f$ (ат. % K).

Из рисунка видно, что замещение в сплаве атомов натрия атомами калия во всех случаях снижает период индукции до некоторого минимального значения. При дальнейшей замене натрия калием период индукции постепенно возрастает.

Указанное явление можно объяснить, предположив, что замена в плаве натрия калием приводит к закономерному изменению постоянной кристаллической решетки. При некотором значении этой постоянной реакция образования $Pb(C_2H_5)_4$ идет с максимальной скоростью. Эта гипотеза уже позволила нам в разделе «С» настоящей работы объяснить своеобразное изменение энергий активации E_1 и E_2 и критической температуры при повышении содержания калия в тройных сплавах.

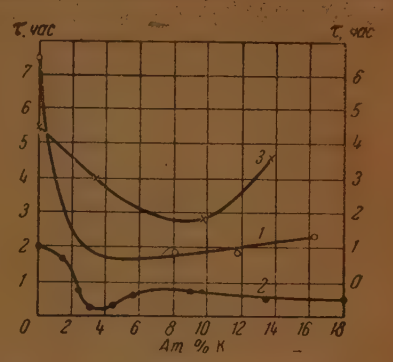


Рис. 6. Зависимость периода индукции от концентрации калия в тройном сплаве. Кривые *1*, *2*, *3* отвечают содержанию свинца в сплаве соответственно 44, 50 и 56 ат. %; $p = 400$ мм, $T = 20°C$. Шкала справа относится к кривым *1* и *3*.

3. Обсуждение результатов

Тройная система Na + Pb + K до сих пор не исследовалась физико-химическими методами. Некоторое представление о возможности образования химических соединений в этой системе дают работы, посвященные изучению бинарных систем K + Pb, K + Na и Na + Pb.

Смис [6], опубликовавший исследование бинарной системы K + Pb, считает доказанным образование соединения KPb_2 и вероятным образование соединений K_2Pb, KPb и KPb_4.

Система K + Na исследована весьма подробно Курнаковым и Пушиным [7], затем ван-Россен Гогендейком и ван-Блействейгом [8] и Рин-

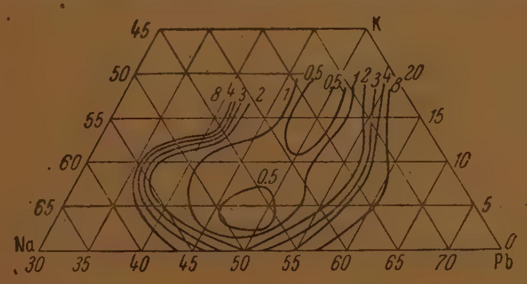


Рис. 7. Диаграмма «состав—период индукции» тройной системы K + Na + Pb; $p = 400$ мм, $T = 20°$ C.

ком [9]. В первой из упомянутых работ наличие соединения KNa_2 только предполагалось, в двух последних оно установлено с полной достоверностью.

Бинарная система Na + Pb многократно изучалась классическими методами физико-химического анализа. Полная кривая ликвидуса для этой системы впервые приведена в работе Курнакова и Кузнецова [10]. Дальнейшие исследования этой системы были выполнены Масьюсоном [11] и Гебелем [12], которые установили существование трех интерметаллических соединений: NaPb, Na_5Pb_2 и Na_4Pb. Далее эту систему изучали Клайбер [13] и Курнаков и Погодин и сотрудниками [14], причем было доказано образование соединения Na_2Pb и β-фазы бертоллидного типа.

Таким образом, при обсуждении результатов исследования тройного ряда Na + Pb + K следует считаться с возможностью образования восьми бинарных интерметаллических соединений.

Полученные в настоящей работе данные позволяют построить физико-химическую диаграмму $\tau = f$ (состава) для тройных сплавов, содер-

жащих от 36 до 61 ат. % Pb, от 0 до 20 ат. % K и от 26 до 59 ат. % Na.

Построенная по нашим данным треугольная диаграмма зависимости периода индукции от состава тройных сплавов изображена на рис. 7.

Через точки, отвечающие постоянным значениям периода индукции, проведены кривые. Цифры, поставленные на этих кривых, показывают величину периода индукции в часах.

Каждой точке треугольной диаграммы отвечает тройной сплав определенного состава. Если величину периодов индукции при реакции тройных сплавов с C_2H_5Cl откладывать на координате, перпендикулярной к плоскости чертежа, то полученные таким образом точки лежат на поверхности, характеризующей зависимость периода индукции от состава тройных сплавов Na+Pb+K.

Как видно из рис. 7, в изученной нами области сплавов поверхность, описывающая зависимость периода индукции от состава сплавов, образует хорошо выраженную сравнительно узкую сингулярную долину.

Эта долина начинается от сингулярной точки, отвечающей соединению NaPb, и простирается вдоль линии сплавов, содержащих 50 ат. % Pb, во всей изученной нами области вплоть до содержания в сплавах 20 ат. % K.

Полученные кинетическим методом данные позволяют сделать заключение, что в кристаллах, образованных интерметаллическим соединением NaPb, по крайней мере до 40% атомов натрия могут быть заменены атомами калия. Повидимому, при этом постоянная кристаллической решетки закономерно возрастает. Последнее предположение позволяет объяснить ряд закономерностей, наблюдавшихся в данной работе.

Выводы

1. Установлено, что примесь калия к бинарному сплаву NaPb, не изменяя характера кинетических кривых, сильно сокращает период индукции реакции между парообразным хлористым этилом и сплавом.

2. Показано, что рост концентрации калия в тройном сплаве понижает критическую температуру реакции образования тетраэтилсвинца.

3. Построена диаграмма «состав — период индукции» для тройной системы Na+Pb+K. Из разрезов этой диаграммы установлено, что с ростом концентрации калия в сплаве минимум на кривых «состав — период индуции» всегда отвечает 50 ат. % содержания свинца в сплаве. Это свидетельствует об образовании соединения NaPb, в котором атомы натрия могут частично заменяться атомами калия.

Горьковский государственный университет
Научно-исследовательский институт химии
Горький

Поступила
17. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман, В. А. Шушунов, Жур. физ. хим. 20, 1347, 1946.
2. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим. 22, 145, 1948.
3. В. А. Шушунов и Ю. Шляпников. Журн. физ. хим. 22, 157, 1948.
4. Англ. пат. 280169, C. 1. 1459, 1928.
5. Ам. пат. 1664021 C. 1. 2989, 1929, 1928.
6. D. P. Smith, Zs. anorg. u. allg. Chem. 56, 133, 1908.
7. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин. Zs. anorg. Chem. 30, 109, 1910.
8. Van Rossen Hoogendijk u. Van Bleiswijg, Zs. anorg. u. allg. Chem. 74, 152, 1912.
9. E. Rink, C. R. 197, 49, 1933.
10. Н. С. Курнаков и А. Н. Кузнецов, Zs. anorg. u. allg. Chem. 23, 445, 1900.
11. C. H. Mathewson, Zs. anorg. u. allg. Chem. 50, 172, 1906.
12. J. Goebel, Zs. Metallkunde 14, 425, 1922.
13. H. Klaiber, Zs. Elektrochemie 42, 258, 1936.
14. Н. С. Курнаков, С. А. Погодин, Е. С. Шпичинецкий и В. С. Зорин, Изв. сектора физ.-хим. анализа 13, стр. 234, 1940.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

V. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. А. Шушунов и З. Зоузолкова

В работах, посвященных исследованию бинарных и тройных метал-ических систем кинетическим методом [1, 2, 3, 4], было установлено, что нтерметаллические соединения обладают более высокой реакционной пособностью, чем сплавы с другим соотношением компонентов.

Интересно было показать, что и образующиеся в бинарных органи-еских системах молекулярные соединения также выделяются по своей еакционной способности. Данная работа посвящена решению этой за-,ачи.

Как и ранее, в качестве количественно измеримого свойства бинарной истемы мы выбрали период индукции химической реакции. По получен-ым экспериментальным данным строилась диаграмма состав — период ндукции, из которой можно заключить о наличии химических соеди-ений в изучаемой системе.

Из чрезвычайно большого числа химических реакций органических оединений мы решили остановиться на реакции окисления их кислородом или воздухом.

Этот выбор был сделан по следующим причинам:

1) Реакция окисления органических соединений протекает с периодом индукции, который, как было нами показано в предыдущих работах, яв-яется удобным кинетическим параметром для построения физико-хими-еских диаграмм.

2) Реакция окисления может быть изучена в широком интервале из-енений соотношения компонентов бинарной системы.

3) Эта реакция сопровождается поглощением кислорода, что дает воз-можность следить за ее скоростью по падению давления.

На выбор органических систем накладывалось легко выполнимое тре-бование, а именно: оба компонента системы должны окисляться с замет-ной скоростью.

Из довольно большого числа химических систем, удовлетворяющих этому требованию, мы выбрали несколько наиболее характерных, в ко-торых может иметь место образование химических соединений, а также дну систему, где образование соединений мало вероятно.

Были изучены следующие системы:

1) анилин — гидрохинон, 2) *p*-толуидин — гидрохинон, 3) *p*-толу-идин — пирогаллол и 4) *p* - толуидин — β - нафтиламин.

В качестве исходных веществ для приготовления смесей были исполь-зованы *p*-толуидин, β-нафтиламин, гидрохинон и пирогаллол Кальбаума и свежеперегнанный анилин отечественного производства.

Эксперимент был выполнен на установке, упрощенная схема которой представлена на рис. 1.

В реакционный сосуд *3*, представляющий собой пробирку, помещают 0,3 г смеси органических соединений *4*. Толстостенная каучуковая труб-ка *2* соединяет реакционный сосуд с ртутным манометром *1*. Через кран *5* эвакуируют воздух из реакционного сосуда и соединенного с ним колена ртутного манометра. После этого при закрытом кране *6* через кран *8* из

колбы 7 вводят до заданного давления воздух, высушенный над пятиокисью фосфора. Закрыв кран 8, мы быстро погружали реакционный сосуд в термостат 5 с заранее установленной температурой и замечали время начала наблюдения.

В первые несколько минут после погружения реакционного сосуда в термостат давление газа незначительно повышалось за счет подогрева, после чего оно более или менее продолжительное время сохраняло свое неизменное значение и потом довольно быстро падало за счет поглощения кислорода.

За величину периода индукции, как и в прежних работах, мы принимали время, в течение которого давление газа понижалось на 2 мм.

Кинетические кривые реакции окисления смесей органических соединений указывают на автокаталитический характер процесса. Одна из таких кривых представлена на рис. 2.

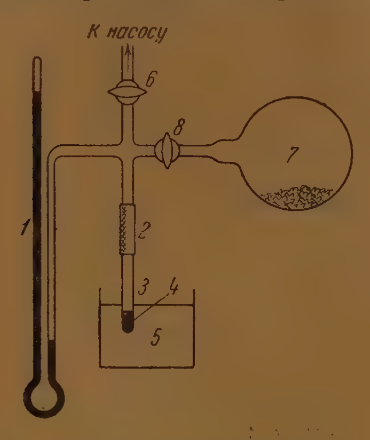


Рис. 1. Схема установки

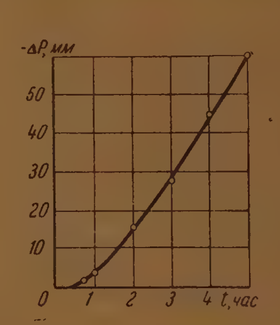


Рис. 2. Кинетическая кривая окисления воздухом эквимолекулярной смеси $C_6H_5NH_2$ и $C_6H_4(OH)_2$; $p = 800$ мм, $T = 130°$ С.

В данном случае период индукции, как и для металлических систем, заметно изменяется с составом. Если в органической системе образуются молекулярные соединения, то им отвечают сингулярные точки на кривой состав — период индукции.

На рис. 3, 4 и 5 представлены диаграммы состав — свойство следующих систем: анилин — гидрохинон, *p*-толуидин — гидрохинон и *p*-толуидин — пирогаллол. В первых двух системах сингулярные точки на кривых зависимости периода индукции от состава указывают на образование в смесях следующих химических соединений:

$$1)\ [2C_6H_5NH_2]\cdot C_6H_4(OH)_2,\quad 2)\ C_6H_5NH_2\cdot C_6H_4(OH)_2,$$

$$3)\ \left[2C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}\right] C_6H_4(OH)_2\quad \text{и}\quad 4)\ C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}\cdot C_6H_4(OH)_2.$$

На кривых ликвидуса, снятых для системы анилин — гидрохинон Креманом [5] и для системы *p*-толуидин — гидрохинон нами, наблюдается только по одному соединению:

$$[2C_6H_5NH_2]\cdot C_6H_4(OH)_2\quad \text{и}\quad \left[2C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}\right]\cdot C_6H_4(OH)_2.$$

Измеряя (в спиртовом растворе) зависимость электропроводности смеси анилина с гидрохиноном от соотношения этих компонент, Гельцль [6] обнаружил соединение $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

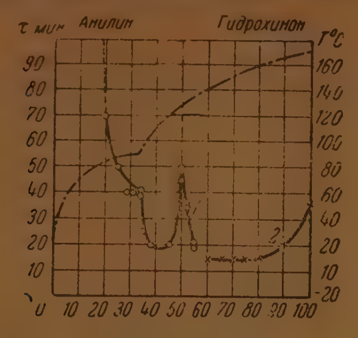


Рис. 3. Диаграмма системы анилин — гидрохинон. Кривые состав — период индукции сняты: 1 при 130° С, а 2 при 175° С. p = 800 мм. Пунктирная кривая — линия ликвидуса.

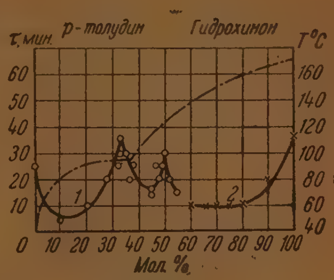


Рис. 4. Диаграмма системы p-толуидин — гидрохинон. Кривые состав — период индукции сняты: 1 — при 130°, 2 — при 175° С, p = 800 мм. Пунктирная кривая — линия ликвидуса.

В системе p-толуидин — пирогаллол на кривой состав — период индукции достаточно отчетливо выражены две сингулярные точки, отвечающие молекулярным соединениям

$$\left[3C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CH_3}\right.\right]C_6H_3(OH)_3 \quad \text{и} \quad C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CH_3}\right. \cdot C_6H_3(OH)_3$$

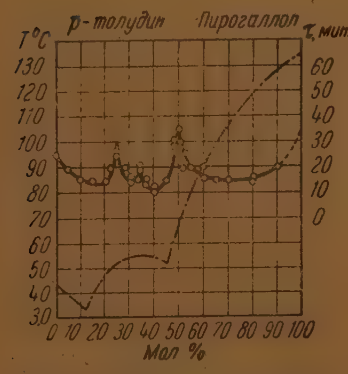


Рис. 5. Диаграмма системы p-толуидин — пирогаллол. Кривая состав — период индукции снята при 130° С и p = 800 мм. Пунктирная кривая — линия ликвидуса.

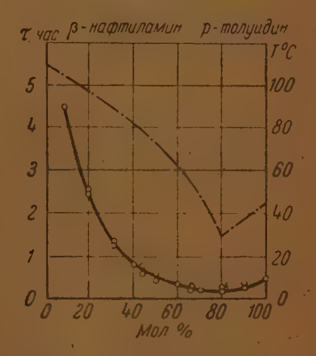


Рис. 6. Диаграмма системы p-толуидин — α-нафтиламин. Кривая состав — период индукции снята при 130° С и p = 800 мм. Пунктирная кривая — линия ликвидуса.

Третье соединение

$$\left[2C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CH_3}\right.\right]C_6H_3(OH)_3$$

выражено менее резко.

Креман [7] изучил данную систему термическим анализом и установил наличие только одного соединения $[2C_6H_4(NH_2)(CH_3)C_6H_3(OH)_3]$.

Как видно из снятой нами кривой ликвидуса, этому соединению отвечает максимум. Два других соединения, существование которых, возможно, не сказываются на кривой плавкости.

На основании данных термического анализа и наших исследований можно утверждать, что в системе *p*-толуидин — пирогаллол образуются три молекулярных соединения:

$$1)\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\cdot C_6H_3(OH)_3,\quad 2)\ \left[2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\right]\cdot C_6H_3(OH)_3$$

$$\text{и } 3)\ \left[3C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\right]\cdot C_6H_3(OH)_3.$$

Для подтверждения вышеописанных закономерностей мы изучили органическую систему, в которой не образуется молекулярных соединений. На рис. 6 представлена диаграмма состав — свойство изученной нами системы *p*-толуидин — β-нафтиламин. Как видно из рисунка, в данном случае период индукции изменяется с составом по плавной кривой без перегибов и максимумов. Для сравнения приведена линия ликвидуса, построенная по нашим данным.

Интересно отметить, что во всех системах окислялись жидкие смеси и, таким образом, установлено существование указанных химических соединений в расплавленном состоянии.

Выводы

1. Установлено, что скорость реакции окисления жидких смесей органических соединений воздухом находится в зависимости от состава этой смеси. Чистые соединения окисляются значительно хуже, чем их смеси.

2. Показано, что молекулярным соединениям, образующимся в бинарной системе, отвечают сингулярные точки на кривой состав — период индукции. В изученных нами трех бинарных системах обнаружено 7 соединений.

3. Показано, что если в системе отсутствуют химические соединения то кривая состав — период индукции не имеет сингулярных точек.

Горьковский государственный университет
Кафедра физической химии
г. Горький

Поступила
27. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, В. А. Шушунов и др., Журн. физ. хим. **20**, 1347, 1946.
2. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим. **22**, 145, 1948.
3. В. А. Шушунов и Ю. А. Шляпников, Журн. физ. хим. **22**, 157, 1948.
4. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. хим. **22**, 161, 1948.
5. R. Kremann u. Rodinis, M. **27**, 125, 1905.
6. F. Holzl, M. **50**, 291, 1928.
7. R. Kreman u. Zechner, M. **39**, 505, 1919.

ССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

/III. ВЛИЯНИЕ КОНВЕКЦИИ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В СМЕСИ ЭФИРА С ВОЗДУХОМ

М. Б. Нейман и Х. М. Рубина

1. Введение

Как известно, причиной конвекционного движения является разность ютностей, которая в поле силы тяжести вызывает движение. В случае пловой конвекции разность плотностей возникает вследствие наличия зности температур.

При тепловом механизме распространения пламени, который имеет сто в случае реакций с неавтокаталитической кинетикой, основной ичиной вступления в реакцию свежего газа является нагревание его плом, выделяющимся при реакции. Во фронте пламени имеется разоев, т. е. разность температур между горящим газом и близлежащим сло: несгоревшего газа. Вследствие этого разогрева создается явление свободной конвекции. Наличие свободной конвекции меняет характер плаени и картину распространения. При распространении пламени по трум свободная конвекция сказывается главным образом в вертикальном правлении снизу вверх и при горизонтальном направлении. При расространении пламени в вертикальном направлении сверху вниз явление ободной конвекции почти отсутствует.

В случае реакций с автокаталитической цепной кинетикой вступление реакцию свежего газа может быть следствием каталитического действия тивных продуктов, возникающих в зоне пламени; при этом возможно спространение изотермического пламени или пламени с ничтожным разгревом (холодные пламена). В этом случае мы имеем диффузионное расространение пламени.

Распространение холодного пламени в смесях сероуглерода с воздухом, ученное Семеновым и Воронковым [1], имеет чисто диффузионный хактер. Смеси брались настолько разбавленными, что температура в зоне амени превышала температуру трубки, по которой шло распространие, не больше чем на 10—15°.

При таком незначительном разогреве явления тепловой конвекции было. Как наблюдали указанные авторы, характер пламени и картина спространения в этом случае не зависят от направления, в котором оисходит распространение.

Распространение холодного пламени в смесях этилового эфира с возхом не может быть истолковано только с точки зрения теории диффуонного распространения пламени. В этом случае картина гораздо сложе. Наличие разогрева (порядка 110°) во фронте пламени указывает, что ханизм распространения холодного пламени в смесях эфира с воздухом еет не только диффузионную природу, но и тепловую.

Хотя разогрев во фронте пламени эфиро-воздушных смесей значитель меньше разогрева, имеющегося в нормальных пламенах, однако он е же является причиной, вызывающ й конвекцию. Вид фронта пламени есей эфира с воздухом зависит от направления распространения.

Ковард и Гартвелл [2], изучая скорости распространения горячего амени в смесях метана с воздухом разного состава, показали связь жду величиной поверхности фронта, зависящей от конвекции, и ско-

ростью распространения. Ими изучалось изменение скорости под влиянием разных условий конвекции, при изменении диаметра трубки и направления распространения. Однако до сих пор для горячих пламен нет не только теоретической, но даже полутеоретической трактовки зависимости скорости распространения пламени от конвекции.

Вопросом распространения холодного пламени эфира занимались главным образом Уайт [3, 4] и Тоуненд с сотрудниками [5, 6, 7, 8]. В этих работах нет систематического изучения зависимости скорости распространения холодного пламени эфиро-воздушных смесей от конвекции.

Нам удалось изучить влияние конвекции на скорость распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом и привести все экспериментальные данные в некоторую систему. Так как математическая обработка этого вопроса очень сложна, мы воспользовались методом теории подобия.

2. Методика эксперимента

Изучение явления распространения холодного пламени производилось в вертикальном и горизонтальном направлениях. Схема применявшейся нами установки изображена на рис. 1.

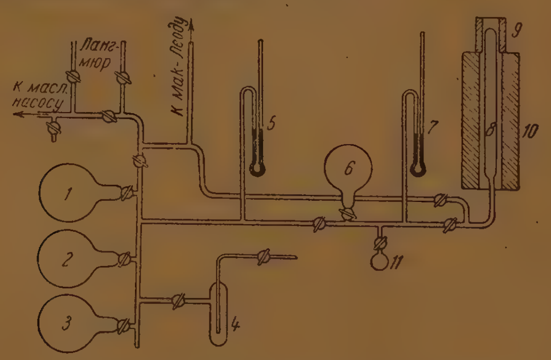


Рис. 1. Схема установки для изучения скорости распространения холодного пламени.

Реакционным сосудом служила стеклянная трубка длиной 100 см. Трубка помещалась в двух горизонтально или вертикально расположенных печах. Обе печи имели вдоль оси щели для наблюдения за воспламенением и распространением пламени. Щель печи *10* (рис. 1) была закрыта стеклом для уменьшения теплоотдачи. Температура печи воспламенения менялась в интервале 220—240° С. Температура печи *10*, где происходило распространение пламени, менялась в зависимости от опыта, не превышая 180°С, и поддерживалась постоянной во всех случаях с точностью 1—2°.

Смесь паров эфира с воздухом состава $\alpha = 0,2$ (α—отношение количества взятого для сжигания воздуха к стехиометрическому) готовилась в колбах *1*, *2*, *3*. Через перепускную колбу *6* смесь подавалась в предварительно откачанный реакционный сосуд, нагретый до температуры опыта.

Вплеснутая в трубку смесь воспламенялась в печи *9*, и пламя распространялось в остальной части трубки, находящейся в печи *10*.

Измерение скорости распространения производилось путем отсчета времени прохождения фронта пламени между слабо светящимися нихромовыми нитями, натянутыми на определенных расстояниях друг от друга. Время измерялось секундомером или специально сконструированным прибором, который позволял отмечать на движущейся бумаге моменты времени, отвечающие прохождению фронта холодного пламени мимо светящихся нихромовых проволочек. При измерении скорости во всех

случаях получалась хорошая воспроизводимость результатов, причем погрешность не превышала 10%.

3. Результаты эксперимента

Вид фронта пламени, скорость и предел распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом зависят от направления распространения.

При распространении пламени в вертикальном направлении сверху вниз имеющаяся чрезвычайно слабая конвекция несколько деформирует форму фронта. Он имеет слегка выпуклую форму, причем выпуклость обращена вниз. Увеличение поверхности фронта пламени за счет искривления не превышает 10—15%. Так как скорость распространения пламени в этом направлении не превышает 8 см/сек, то форма фронта отчетливо различима.

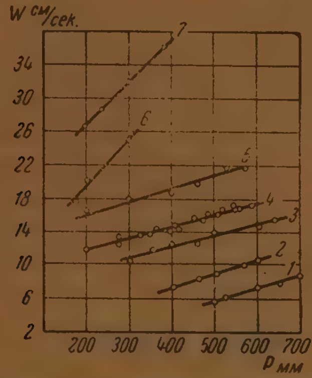


Рис. 2. Зависимость скорости горизонтального распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом от давления при $T = 140°$ C. 1 — $d = 9$ мм, 2 — $d = 13$ мм, 3 — $d = 20$ мм, 4 — $d = 28$ мм, 5 — $d = 40$ мм, 6 — $d = 50$ мм, 7 — $d = 58$ мм.

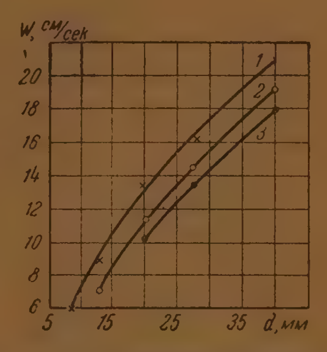


Рис. 3. Зависимость скорости горизонтального распространения холодного пламени от диаметра при $T = 140°$ C. 1 — $p = 500$ мм, 2 — $p = 400$ мм, 3 — $p = 300$ мм.

Ввиду того что холодные пламена фотографировать нельзя и потому нет точного метода определения фундаментальной скорости w_0 (т. е. скорости, измеренной по направлению нормали к поверхности воспламенения), нами за фундаментальную была принята скорость, наблюдаемая при распространении в вертикальном направлении сверху вниз. При этом ошибка была сравнительно небольшой.

При распространении холодного пламени в смеси эфира с воздухом в вертикальном направлении снизу вверх фронт сильно размыт, свечение происходит почти по всей трубке. Определение скорости пламени в этом случае очень затруднено.

Мы изучали влияние конвекции на скорость распространения пламени в горизонтальном направлении при давлении ниже атмосферного в трубках разного диаметра *.

* Мы изучали также зависимость фундаментальной скорости распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом от давления, температуры диаметра трубки, состава смеси, добавок, отрицательно и положительно катализирующих процесс горения. Но так как влияние этих параметров на фундаментальную скорость распространения холодного пламени сказывается в результате влияния их на кинетику горения эфира, а не из-за влияния конвекции, эти данные в настоящей статье не пригодятся.

Зависимость от давления скорости распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом при распространении в горизонтальных трубках при температуре 140° С показана на рис. 2. Как видно из рисунка, скорость распространения пламени линейно зависит от давления. Характер зависимости резко изменяется при диаметрах, бо́льших 40 мм.

На рис. 3 нанесена зависимость скорости распространения пламени в горизонтальной трубке от диаметра при трех давлениях и при температуре 140° С. С увеличением диаметра трубки, наряду с расширением пределов распространения холодного пламени, растет и скорость распространения. Аналогичная зависимость при тех же условиях имеет место и в случае горячих пламен.

4. Обсуждение результатов

Распространение пламени в горизонтальном направлении можно рассматривать как случай конвекции между двумя вертикальными пластинками, одна из которых — фронт пламени, а другая — слой несгоревшего

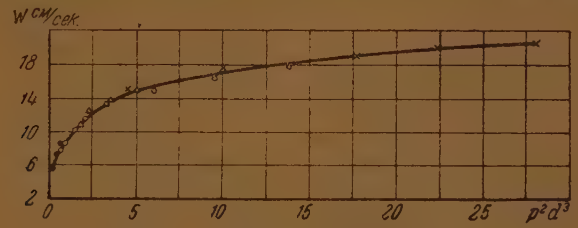


Рис. 4. Зависимость скорости распространения пламени в смеси эфира с воздухом от p^2d^3. Точками обозначены результаты в трубке диаметром 0,9 см, кружками — 1,3 см, треугольниками — 2,0 см, кружками с точкой — 2,8 см, крестиками — 4,0 см.

газа. В этом случае скорость распространения пламени w есть функция теплового потока. Тепловой поток, зависящий от критерия Нуссельта, в свою очередь зависит от интенсивности конвекции, характеризующейся критерием Грасгоффа.

Таким образом,

$$\frac{w}{w_0} = f(\mathrm{Nu}) = F(\mathrm{Gr}) \tag{1}$$

Известно, что

$$\mathrm{Gr} = \frac{gd^3}{\varkappa^2} \cdot \frac{\Delta T}{T} = \frac{gc^2\gamma^2}{\lambda^2} \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot p^2 d^3, \tag{2}$$

где λ — теплопроводность, c — теплоемкость, γ — вес 1 см³ смеси.

Поэтому при постоянном относительном разогреве смеси имеем:

$$\frac{w}{w_0} = \Phi(p^2 d^3). \tag{3}$$

Следует указать, что скорость пламени связана с тепловым потоком и кинетикой реакции. Однако, если диаметр сосуда и давление мало влияют на кинетику, можно считать, что изменение этих параметров влияет на скорость распространения главным образом из-за изменения условий конвекции. В этом случае и будет справедлива формула (3).

Результаты наших экспериментальных данных по скоростям распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом, отнесенные к различным давлениям и трубкам различных диаметров, нанесены на рис. 4 как функции p^2d^3. Из рисунка видно, что все точки для разных дав-

лений и диаметров легли на одну кривую и, таким образом, наблюдаемая скорость холодного пламени в горизонтальном направлении есть действительно некая функция критерия Грасгоффа.

Теория подобия не может дать аналитического выражения для этой функции. Подобранное нами эмпирическое уравнение кривой $w = w_0\,\Phi(p^2d^3)$ имеет вид:

$$w = a + b\lg(p^2 d^3), \tag{4}$$

где $a = 9{,}3$, а $b = 7{,}7$.

Прямолинейная анаморфоза кривой, изображенной на рис. 4, показана на рис. 5, где результаты наших экспериментов изображены в координатах w и $\lg(p^2d^3)$.

Вышеизложенные соображения о зависимости скорости распространения пламени от величины p^2d^3, пропорциональной критерию Грасгоффа, относятся не только к холодному пламени. Нами были обработаны таким же образом имеющиеся в литературе данные по зависимости скорости распространения горячих пламен от конвекции.

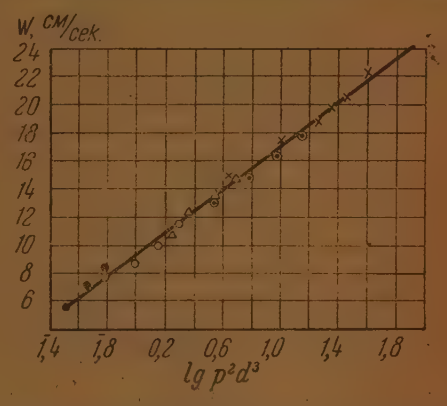


Рис. 5. Зависимость скорости распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом от $\lg(p^2d^3)$. Обозначение точек на прямой соответствует обозначению точек на рис. 4.

Данные Коварда и Гартвелла [2], Виллера [8] и других авторов [9, 10, 11] по зависимости скоростей распространения пламен в горизонтальном направлении в разных смесях метана с воздухом и водорода с воздухом от величины, пропорциональной критерию Грасгоффа (p^2d^3), приведены в табл. 1 и 2.

Для горячих пламен кривые, выражающие зависимость скорости распространения от конвекции $\frac{w}{w_0} = F(p^2d^3)$, имеют такой же характер, как и кривая рис. 4 в случае холодного пламени эфира.

Таблица 1

Зависимость скорости распространения пламени в смесях метана с воздухом от p^2d^3 ($p = 1$ атм)

w см/сек			p^2d^3	d см
6% CH_4	10% CH_4	12% CH_4		
—	49	12	0,729	0,9
25	70	40	15,6	2,5
35	92	55	125,0	5,0
—	104	—	512,0	8,0
43	106	67	729,0	9,0
46	110	70	1000,0	10,0

Таблица 2

Зависимость скорости распространения пламени в смеси 20% водорода с воздухом от p^2d^3 при $p=1$ атм

w см/сек	p^2d^3	d см
150	0,729	0,9
190	1,53	1,15
290	15,6	2,6

Прямолинейные анаморфозы кривых $\frac{w}{w_0} = F(p^2d^3)$ для горячих пламен изображены на рис. 6 (прямые *1*, *2*, *3*, *4*).

Мы произвели совмещение прямых *1, 2, 3, 4* (рис. 6) с прямой *5*, представляющей прямолинейную анаморфозу функции $\frac{w}{w_0} = F(p^2d^3)$ для холодного пламени в смеси эфира с воздухом. Результаты совмещения нанесены точками на прямой *5*.

Коэффициенты совмещения по оси абсцисс и по оси ординат имеют вполне определенный физический смысл.

Так как критерий Грасгоффа может быть представлен в виде произведения BG, где $G = p^2d^3$, а $B = \frac{gc^2\varphi^2}{\lambda^2} \frac{\Delta T}{T}$, то уравнение (4) может быть написано в виде:

$$w = a_1 + b \lg B + b \lg G. \qquad (5)$$

Для данной смеси величина B имеет вполне определенное значение.

При переходе к какой-либо другой смеси скорость пламени меняется из-за изменения кинетики. Это изменение скорости мы будем характери-

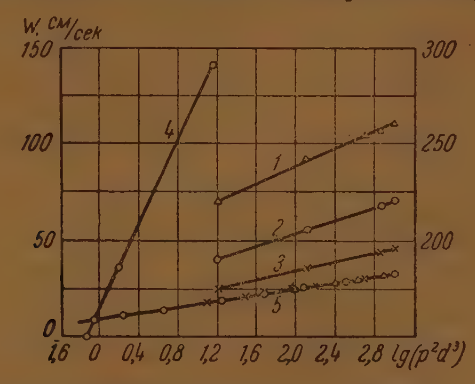


Рис. 6. Совмещение прямых $w = F(\lg p^2d^3)$ для горячих пламен с прямой для холодного пламени эфира. *1* — 10% CH_4 + 90% возд. *2* — 12% CH_4 + 88% возд. *3* — 6% CH_4 + 94% возд. *4*—20% H_2+80% возд. *5*—14,2% эфира+85,8% возд. Точки на прямой *5* показывают соответственно результат совмещения прямых *1, 2, 3, 4* с прямой *5*. Правая шкала относится к прямой *1*.

зовать коэффициентом α. Кроме того, меняется выражение для критерия Грасгоффа: $\mathrm{Gr} = \beta.\ BG$, где β характеризует изменение разогрева, теплопроводности и других параметров. Тогда для новой смеси:

$$w_1 = \alpha a_1 + \alpha b \lg B + \alpha b \lg \beta + \alpha b \lg G \qquad (6)$$

или

$$w_1 = \alpha (a + b \lg \beta + b \lg G). \qquad (7)$$

Здесь $a = a_1 + b \lg B$.

Изменение наклона прямых *1, 2, 3,* 4 (рис. 6) относительно прямой *5* характеризуется коэффициентом α, т. е. изменением кинетики, а сдвиг по оси абсцисс характеризуется величиной $\lg \beta$ — изменением величины критерия Грасгоффа.

Значения коэффициентов α и $\lg \beta$ для разных смесей, найденные графическим путем, приведены в табл. 3.

Приблизительные подсчеты изменения величины Gr при переходе от смеси эфира с воздухом к смесям, указанным в табл. 1, дают величины очень близкие соответствующим значениям величины β.

Таблица 3

Коэффициент совмещения прямых
1, 2, 3, 4 с прямой 5 (рис. 6)

Смеси	α	lg β
6% CH_4	1,14	−0,124
10% CH_4	2,88	0,77
12% CH_4	2,16	0,00
20% CH_2	17,2	0,04

Таким образом, зная коэффициент α и lg β для данной смеси и скорость пламени эфира при данных значениях p^2d^3, можно рассчитать скорость пламени в этой смеси при разных p^2d^3.

В табл. 4 сравнены значения скорости пламени для смесей метана с воздухом и водорода с воздухом, вычисленные по формуле (7), с наблюденными.

Вычисленные и наблюденные скорости пламени хорошо совпали.

Таблица 4

Смеси	G	lg G	lg G+lg β	эфир$^{\alpha}$	набл.	Автор
6% CH_4	15,6	1,19	1,07	25,2	25	Ковард и
	40	1,60	1,48	31	30	Гартвелл [2]
	250	2,40	2,18	37,6	38	
	535	2,80	2,68	43,5	43	
10% CH_4	15,6	1,19	1,96	72	70	»
	40,0	1,60	2,37	80	80	
	69	1,84	2,61	85	88	
	125	2,10	2,87	90	92	
12% CH_4	44,5	1,65	1,65	47,5	50	
	125	2,1	2,1	55	56	
	314	3,5	3,5	61,5	62	
	1000	3,0	3,0	70	70	
20% H_2	0,729	1,86	1,91	148	150	Ковард и
	1,53	0,19	0,23	190	190	Отагава [12]
	4,0	0,6	0,64	240	230	
	15,6	1,19	1,23	310	290	

Таким образом, достаточно измерить скорости пламени, распространяющегося в горизонтальном направлении, при двух разных давлениях или при одном давлении, но в трубках с разными диаметрами, чтобы определить скорости при разных значениях p^2d^3.

Далее, если имеется некоторая стандартная кривая $w = F(p^2d^3)$ и можно рассчитать величину β, т. е. изменение критерия Грасгоффа (при p^2d^3 = idem) какой-либо смеси по сравнению со стандартной смесью, то достаточно знать скорость при одном каком-либо значении p^2d^3 в данной смеси, чтобы определить скорость при других значениях p^2d^3. В случае же, если бы было известно и изменение кинетики (которое мы выше характеризовали коэффициентом α) при переходе от стандартной смеси

к какой-либо другой, то скорость пламени в данной смеси при разных значениях p^2d^3 можно было бы рассчитать из скоростей пламени в стандартной смеси.

Следует указать, что наши соображения по зависимости скорости пламени в смеси эфира с воздухом от конвекции относятся к диаметрам меньшим 50 мм. Начиная с диаметров, бо́льших 50 мм, наблюдается некоторая другая зависимость скорости от диаметра и давления. Для горячих пламен смесей метана с воздухом характер зависимости скорости распространения от диаметра меняется при диаметрах, превышающих 100 мм.

Изменение найденного нами характера зависимости скорости распространения пламени от конвекции можно объяснить следующим образом.

При больших скоростях распространения пламени наряду со свободной конвекцией возникает и вынужденная конвекция.

Тогда $\frac{w}{w_0} = f(\mathrm{Gr}, \mathrm{Re})$, где Re — критерий Рейнольдса, определяющий вынужденную конвекцию.

При некотором значении критерия Рейнольдса его ролью в выражении зависимости скорости распространения пламени от конвекции нельзя пренебречь. В случае холодного пламени в смеси эфира с воздухом Re достигает такого значения при распространении в трубках с диаметром, бо́льшим 50 мм. В горячих пламенах, где разогрев $\frac{\Delta T}{T}$ большой, роль Gr, очевидно, значительно больше роли Re. Поэтому в случае распространения горячего пламени в смесях метана с воздухом влияние критерия Re делается заметным лишь в трубках с диаметром больше 100 мм.

5. Выводы

1. Показано наличие конвекции в случае горизонтального распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом, причем скорость распространения зависит от критерия Грасгоффа следующим образом:

$$w = w_0 f(\mathrm{Gr}) = a + b \lg (p^2 d^3).$$

2. В результате обработки литературных данных показано, что зависимость скорости горячих пламен при распространении в горизонтальном направлении от свободной конвекции может быть описана таким же выражением, как и для холодного пламени эфира.

3. Предложен метод расчета скорости распространения пламени в горизонтальных трубках различного диаметра при различных давлениях.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
22. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Семенов и В. Г. Воронков, Журн. физ. хим. **13**, 1695, 1939.
2. H. F. Coward a. F. J. Hartwell, J. Chem. Soc. 1996, 2676, 1932.
3. A. G. White, J. Chem. Soc. **121**, 1248, 1922.
4. A. G. White, J. Chem. Soc. 498, 1927.
5. D. T. A. Townend a. C. A. S. Chamberlain, Proc. Roy. Soc. **158**, 415, 1937.
6. D. T. A. Townend a. M. S. Hsieh, J. Chem. Soc. 332, 337, 1939.
7. M. Mac Cormac a. D. A. T. Townend, J. Chem. Soc. **143**, 151, 1940.
8. R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **105**, 2606, 1914.
9. W. Payman a. R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **113**, 656, 1918.
10. H. F. Coward a. R. V. Wheeler, Safety of Mines Research Board, pap. No. 32, 1934.
11. W. Mason a. R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **111**, 1044, 1917.
12. H. F. Coward a. Otogawa, J. Chem. Soc. **109**, 83, 1916.

ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА НА СЕТКАХ ИЗ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНО-РОДИЕВОГО СПЛАВА. I

Л. Апельбаум и М. Темкин

1. Введение

Каталитическое окисление аммиака на сетках из платины и платино-родиевого сплава представляет собой процесс, протекающий в десятитысячные доли секунды, и является, таким образом, одним из быстрейших каталитических процессов. Кроме окиси азота и воды на платиновом контакте при окислении образуется элементарный азот, количества которого зависят от условий осуществления реакции.*

Несмотря на большое число исследований, посвященных процессу каталитического окисления аммиака, теория процесса остается еще далеко не выясненной. Ряд исследователей рассматривал вопрос о механизме реакции и природе промежуточных соединений [1—15]. В других работах изучался вопрос о выходе NO при осуществлении реакции окисления NH_3 в проточной системе в зависимости от скорости газового потока, температуры катализатора, содержания в смеси аммиака и кислорода и других параметров [2—4], [17—26]. Рядом авторов было найдено, что если менять температуру платиновых сеток, поддерживая скорость воздушно-аммиачной смеси постоянной, то выход NO проходит через максимум при определенной температуре, которую называют оптимальной температурой. Значения оптимальной температуры для платины у разных авторов весьма различны — от 450° [17] до 1200° С [20]. Наряду с оптимальной температурой рассматривалась оптимальная скорость газовой смеси при данной температуре катализатора или соответствующее этой скорости оптимальное время контакта. Это понятие предполагает, что при постоянной температуре катализатора выход NO проходит через максимум при определенной скорости газовой смеси. На существование такого максимума для платинового катализатора указывают данные Андруссова [3] и Маляревского [21]. С другой стороны, из данных Андруссова [4], полученных при большой скорости кислородно-аммиачной смеси, а также из данных Учида [22] и Атрощенко [26] не следует, что такой максимум существует.

Либинсон [27], основываясь на экспериментальных данных различных авторов, пришел к заключению, что для реакции окисления аммиака характерно существование оптимального времени контакта, зависящего от температуры катализатора. Эту зависимость для платинового катализатора при содержании NH_3 в смеси с воздухом 10% по объему Либинсон выразил эмпирическим уравнением

$$T = -282 \lg Z, \tag{1}$$

где T — оптимальная температура сеток в °K, Z — время контакта в секундах.** Следует указать, что разные авторы пользовались несколько отличающимися между собой формулами для вычисления времени контакта; сопоставление их было проведено Атрощенко [28].

---

* В некоторых условиях наблюдалось образование также закиси азота [5,16].

** Форма уравнения с одной постоянной могла получиться только случайно, так как она изменится при измерении времени в других единицах. Очевидно, что уравнение должно иметь вид $T = -a \lg Z + b$, чтобы удовлетворить требованиям теории размерностей.

На рис. 1 проведена прямая, отвечающая уравнению (1), и точки, отвечающие данным различных исследователей, как приводимые Либинсоном, так и пересчитанные нами по формуле (2), которая цитируется Атрощенко [28] и Ададуровым [29] как формула Либинсона для расчета времени контакта:

$$Z = \frac{1{,}1\ Sdn\ P\ 273\,(1 - 1.57\,d\sqrt{m})}{V_0 T}; \qquad (2)$$

здесь S—площадь сечения сеток, d — диаметр платиновой проволоки, n — число сеток, P — давление, m — число плетений на 1 см² сетки, V_0 — объем газа, проходящий за 1 сек. через сетки, приведенный к 0°C и 760 мм Hg. На рис. 1 нанесены лишь те точки, для которых мы располагали необходимыми для расчета данными *. Из рис. 1 видно, что зависимость, предположенная Либинсоном, не обоснована экспериментальными данными. Расчет по другим формулам для времени контакта [3, 30] не изменяет вывода при том условии, что все данные рассчитываются по одной и той же формуле. По Борескову [30] оптимальное время контакта зависит не только от температуры катализатора, но и от содержания аммиака в газовой смеси и общего давления. Эту зависимость для платинового катализатора Боресков выразил уравнением

$$\lg Z = \frac{E}{2{,}3\,RT} + \lg \lg C_{NH_3} P + C, \qquad (3)$$

где E — энергия активации реакции окисления NH_3, C_{NH_3} — концентрация NH_3 в смеси, P — общее давление, C — постоянная. Проверка уравнения (3) по данным цитируемых Боресковым работ позволяет заключить, что экспериментальное обоснование уравнения (3) неубедительно [31]. Данные Атрощенко [26] говорят против существования зависимости Z от C_{NH_3}.

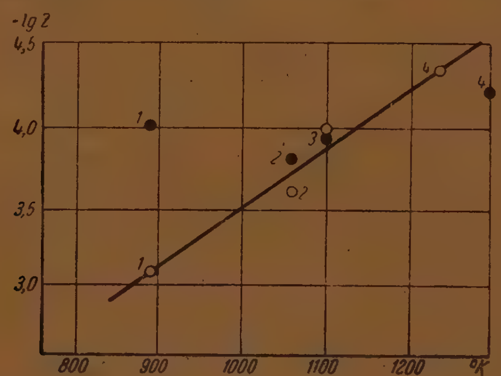


Рис. 1. Зависимость оптимального времени контакта от температуры сеток. *1* — Маляревский [21], *2* — Андруссов [3], *3* — Парсонс [18], *4* — Перли [20], ○ — данные, приведенные Либинсоном, ● — результаты расчета времени контакта по формуле Либинсона

Обычное объяснение максимума на кривой, передающей зависимость выхода NO от времени контакта, состоит в том, что NO — неустойчивое соединение, и если газы находятся в соприкосновении с катализатором достаточно долгое время, то часть NO распадается; если время контакта слишком мало, то аммиак не успевает прореагировать. С этой точки зрения максимум на кривой скорость газов — выход NO может получиться лишь в том случае, если в условиях осуществления процесса окисления NH_3 реакция разложения

$$2NO = N_2 + O_2 \qquad (4)$$

* Нам не удалось ознакомиться в оригинале с работой Завадского [2], цитируемой Либинсоном по Андруссову [3].

протекает с достаточной скоростью. Кинетика реакции (4) изучалась Гиншельвудом [32] на платине, Бахманом и Тэйлором [33] на платине и платинородиевом сплаве. На основании данных Бахмана и Тэйлора был проведен расчет распада NO при пропускании нитрозных газов, содержащих 9% NO и 7% O_2 по объему, со скоростью 20 л/час см^2 (при нормальных условиях) через 3 сложенные вместе платиновые сетки с температурой 1210° С. Таким образом, температура сеток заведомо была взята на 300° С выше, а время контакта в 10 раз больше, чем это соответствует обычным условиям проведения процесса окисления аммиака. Расчет показывает [31], что в этих условиях распадается, примерно, лишь 0,5% от начального содержания окиси азота. Отсюда можно сделать вывод, что в обычных условиях проведения реакции окисления NH_3 окись азота практически не разлагается*. Кроме формул (1) и (3) в литературе не имеется уравнений, которые позволили бы выразить скорость реакции окисления NH_3 как функцию температуры катализатора, концентрации кислорода, аммиака и других параметров.

Согласно Андруссову [4], при больших скоростях пропускания смеси кислорода и аммиака (200—500 л/час см^2) на одной платиновой сетке получаются низкие выхода NO, но в отходящих газах им были найдены только следы NH_3. На этом основании Боденштейн [6, 11, 12] пришел к заключению, что реакция окисления NH_3 отличается от других гетерогенных реакций тем, что в этом случае не имеет места постепенное уменьшение концентрации реагирующего вещества. При любой скорости газов, если только температура катализатора достаточно велика, NH_3 исчезает полностью. При варьировании состава газа, времени контактирования и температуры катализатора меняется лишь соотношение между продуктами реакции N_2 и NO. Если реакция окисления NH_3 протекает очень быстро, по Боденштейну даже с бесконечно большой скоростью, то было бы естественно притти к предположению, что процесс диффузии NH_3 к поверхности катализатора, как более медленный, определяет скорость процесса окисления в целом. Следующий приближенный подсчет показывает, что время контакта, примерно, равняется времени, необходимому для того, чтобы молекулы аммиака могли достичь поверхности платиновой проволоки. Путь Δ для диффузии молекулы NH_3 — величина того же порядка, что и расстояние между проволоками сетки, т. е. 10^{-2} см. Применяя уравнение Эйнштейна для диффузии в плоскости $\Delta^2 = 4Dt$, получаем, учитывая, что при 1000° К коэффициент диффузии аммиака примерно равен 1 см^2/сек.,

$$t \cong 2{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ сек.},$$

т. е. величину, соответствующую обычным временам контакта при протекании реакции окисления аммиака на сетках.

Андруссов [34] показал, что в случае, когда реакция окисления NH_3 протекает в платиновом капилляре, выход NO по порядку величины согласуется с тем количеством аммиака, которое успело бы продиффундировать к стенкам капилляра при концентрации NH_3 у поверхности, равной нулю. Из диффузионного характера кинетики реакции окисления NH_3 в капилляре нельзя заключить с уверенностью, что кинетика процесса в обычных условиях, т. е. при осуществлении его на сетках, имеет диффузионный характер, так как условия диффузии в этих случаях различны. Сам Андруссов не сделал такого вывода и не применял соображений о диф-

* Андруссов [3] проводил специальные опыты по разложению NO на платиновых сетках и пришел к выводу, что эта реакция может протекать в заметной степени при условиях, в которых проводится окисление аммиака. При этом он, однако, не учел, что реакция тормозится кислородом [32, 33], поэтому найденные им в опытах с чистой окисью азота степени разложения не соответствуют тем степеням разложения, которые должны иметь место в нитрозных газах.

фузионном характере кинетики реакции окисления NH_3 при обсуждении результатов, полученных в проточной системе на платиновых сетках.

Бубен [35] показал, что стационарная температура разогрева платиновой проволоки при протекании реакции окисления NH_3 не зависит от количества прореагировавшего аммиака и по величине совпадает с рассчитанной в предположении диффузионной кинетики.

В большинстве работ по исследованию каталитического окисления аммиака на платиновых сетках реакция изучалась в узком интервале ско-

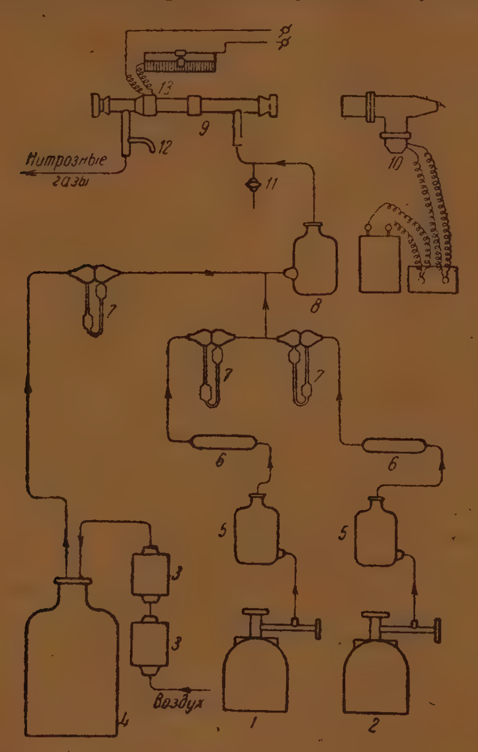


Рис. 2. Схема установки. 1—баллон с жидким NH_3, 2 — баллон с кислородом, 3 — коробка с активированным углем (противогаз), 4— буферная бутыль, 5 — фильтр (вата), 6 — колонка с активированным углем, 7 — реометр, 8 — смеситель, 9 — реакционная трубка, 10— оптический пирометр, 11 — отбор проб исходной смеси, 12 — отбор проб отходящих газов, 13— нихромовая обмотка.

рости газов на одной и, редко, трех сетках. Исследователи свое внимание концентрировали главным образом на подборе условий, при которых выход окиси азота превышает 90%, что, конечно, важно для практических целей, но не позволяет найти общую кинетическую картину процесса в целом. Кроме того, сравнительно в недавнее время были уяснены особенности кинетики тех реакций, в которых существенную роль играет диффузия [37, 38, 36]. Поэтому представлялось интересным вновь изучить процесс окисления аммиака в проточной системе в большем интервале скоростей воздушно-аммиачной смеси, широко варьируя температуру и число сеток. В нашей работе мы изучили процесс окисления NH_3 на одной, двух, трех и восьми сетках, причем скорость воздушно-аммиачной смеси

менялась от 10 л/час до 4000 л/час на 1 см² сечения слоя сеток. В некоторых опытах («загасание» сеток) скорость газового потока доходила до 30 000 л/час см². Полученные нами экспериментальные результаты приведены ниже, за исключением данных, относящихся к загасанию сеток. Обсуждение результатов будет дано в следующем сообщении. Третье сообщение будет посвящено данным по загасанию сеток.

2. Методика эксперимента

Для изучения процесса окисления аммиака в проточной системе на сетках из платины и платинородиевого сплава служила установка, представленная на рис. 2. Определение выхода NO производилось по методу Гайяра [39, 44]; в части опытов дополнительно определялось содержание связанного азота в отходящих газах. Скорость, с которой воздушно-аммиачная смесь проходит через катализатор, может быть охарактеризована:

1. Указанием объёма газовой смеси, проходящего через единицу площади сечения катализатора в единицу времени, т. е. линейной ско-

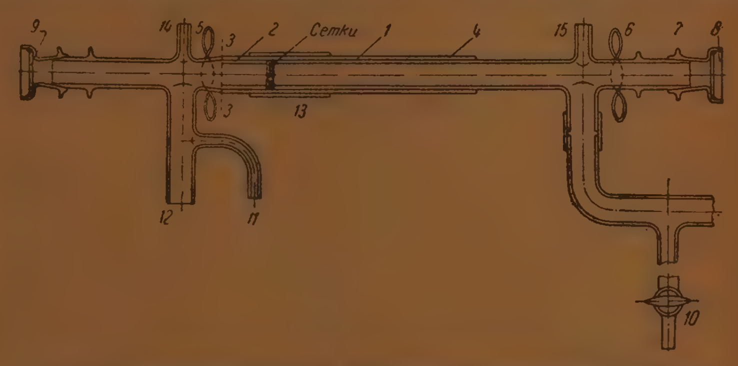


Рис. 3. Реакционная трубка (объяснение обозначений см. текст)

рости газовой смеси, при одновременном указании толщины каталитического слоя (числа сеток).

2. Вычислением времени, в течение которого воздушно-аммиачная смесь проходит через свободный объём катализатора (время контакта).

Последний способ широко применяется и является обычным в кинетике гетерогенного катализа. Но он содержит скрытое предположение, что состав продуктов реакции зависит не от линейной скорости газов и толщины каталитического слоя, взятых порознь, а лишь от отношения этих величин.

В этой работе мы будем пользоваться первым способом, т. е. указывать выход NO в зависимости от числа сеток и объёма газовой смеси, выраженного в литрах при 1 атм и 0°C, проходящего за 1 час сквозь 1 см² площади сеток.

Описание установки. Для получения воздушно-аммиачных смесей и смесей, обогащенных кислородом, аммиак, воздух и кислород проходили перед поступлением в смеситель через 3 калиброванных реометра. Для очистки от пыли и капель масла воздух после воздуходувки предварительно пропускался последовательно через два угольных противогаза, снабженных противодымными фильтрами. Калибровка реометров для кислорода и аммиака производилась пересчетом данных калибровки по воздуху [40]. После реометров газы поступали в стеклянный сосуд емкостью в 1 л, наполненный стеклянными бусами, служивший смесителем. Из смесителя воздушно-аммиачная смесь поступала в контактную трубку. Контактная трубка, в которой помещались платиновые сетки, была изготовлена из кварца. Она представлена на рис. 3. В широкую кварцевую трубку *1* было вставлено кварцевое кольцо *2* и спаяно с ней по

линии *3*. Другая сторона кварцевого кольца была предварительно отшлифована и измерена. На отшлифованный край кольца *2* помещалась кольцеобразная асбестовая прокладка, поверх которой помещались платиновые или платинородиевые сетки. Поверх сеток помещалась вторая асбестовая прокладка. При помощи металлических колец *5* и *6* и резиновых тяг (не изображены на рис. 3) трубка *4*, по которой поступала воздушно-аммиачная смесь, была плотно прижата к кольцу *2* и тем самым прижимала находящиеся между ними сетки. Такое устройство контактной трубки позволяло избежать бокового проскока воздушно-аммиачной смеси помимо сеток при больших скоростях газового потока и большом числе сеток (когда перепад давления на сетках достигал значительной величины). Герметизация прибора в месте ввода трубки *4* достигалась с помощью резинового кольца и менделеевской замазки. На переднем конце трубки *4* помещался колпачок *7* со смотровым стеклом *8*, через которое производилось измерение температуры передней по ходу газовой смеси сетки оптическим пирометром с исчезающей нитью. В таблицах (см. ниже) приведены измеренные таким образом температуры без внесения поправки на отклонение излучения сеток от излучения абсолютно черного тела; согласно Хандфорсу и Тилли [41], они должны быть близки к истинным температурам. Поправка на поглощение излучения в смотровом стекле вносилась согласно данным Вебера [42]. Измерение температуры задней по ходу газов сетки производилось через смотровое стекло *9*. Боковые трубки *10* и *11* служили для отбора пробы исходной смеси и отходящих газов. Отходящие газы по трубке *12* выбрасывались в атмосферу. Для разогрева сеток, который необходим в начале реакции окисления, и для поддержания температуры сеток при малых скоростях пропускания воздушно-аммиачной смеси служила нагревательная обмотка *13*.

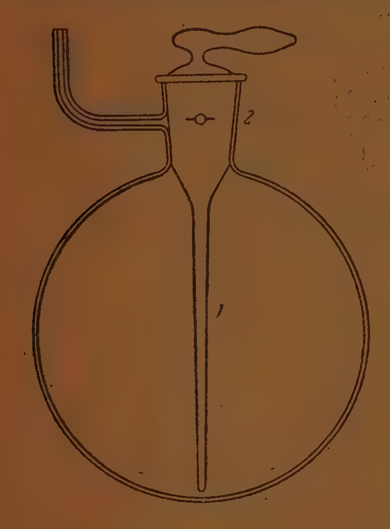


Рис. 4. Колба Гайяра

Методы анализа. Определение содержания аммиака в исходной смеси и окиси азота в отходящих газах проводилось по методу Гайяра [39, 44]. Для определения весового содержания NH_3 в воздушно-аммиачной смеси, в колбу Гайяра несколько измененной конструкции (рис. 4) объемом 0,7 л вносили 10 см³ 0,1 *N* H_2SO_4 и 15 см³ H_2O. Колбу закрывали и откачивали. Эвакуированную колбу взвешивали и набирали пробу через отросток *10* (рис. 3). После взвешивания содержимое колбы титровали 0,1*N* H_2SO_4. Число молей NH_3 в 1 г газовой смеси:

$$g = \frac{y}{a} 10^{-4},$$

где y — число см³ 0,1 *N* H_2SO_4, пошедших на титрование, a — вес пробы газа в граммах. Для определения весового процента окиси азота в отходящих газах в колбу Гайяра вносили 25 см³ H_2O. Колбу откачивали, взвешивали и набирали пробу отходящих газов через отросток *11* (рис. 3). После взвешивания в колбу добавляли 20 см³ 3%-ной H_2O_2 (раствор H_2O_2 всасывался в колбу за счет создающегося в ней разрежения), хорошо перемешивали и оставляли стоять в течение 45 мин. Титрование образовавшейся HNO_3 производили 0,1 *N* NaOH. Число молей NO в 1 г газовой смеси

$$g' = \frac{x}{a'} 10^{-4},$$

где x — число см³ 0,1 *N* NaOH, пошедших на титрование, a' — вес пробы. Процент контактирования или выход NO

$$z = \frac{g'}{g} 100.$$

Описанный выше способ определения содержания NO в отходящих газах дает действительное содержание NO только в том случае, когда весь аммиак успел прореагировать на сетках. В случае проскока аммиака за сетками титрованием 0,1 *N* NaOH можно определить не все содержание NO в отходящих газах, а избыток содержания окиси азота над аммиаком.

В том случае, когда в отходящих газах содержание NH_3 превышает содержание NO, в качестве поглощающей жидкости нужно брать 0,1 *N* H_2SO_4 и избыток ее оттит-

ровывать щелочью.* Избыток числа молей NH_3 над числом молей NO в 1 г отходящих газов g'' будет определяться по формуле

$$g'' = \frac{y - x}{a'} 10^{-4},$$

где y — взятое для поглощения количество 0,1 N H_2SO_4, x — число см³ 0,1 N NaOH, пошедших на титрование, и a' — вес пробы отходящих газов. Избыток NH_3 в отходящих газах в процентах по отношению к исходному количеству аммиака z_1 определяется по формуле

$$z_1 = \frac{g''}{g} 100.$$

Полученные таким образом величины z_1 приведены в таблицах в рубрике «Выход» наряду с величинами z.

Для определения всего количества связанного азота (сумма NO и NH_3) в отходящих газах был применен метод Деварда [44]. Содержимое колбы Гайяра после титрования щелочью переносилось в колбу Кьельдаля. В колбе Кьельдаля раствор разводился водой до 200 см³ и после добавления сплава Деварда и щелочи колба быстро соединялась с холодильником и приемником, содержащим 35—40 см³ 0,1 N H_2SO_4. В приемник отгонялось 2/3 содержимого колбы Кьельдаля. Избыток кислоты в приемнике оттитровывался 0,1 N NaOH. Число грамматомов связанного азота в отходящих газах на 1 г газовой смеси g''' определялось по формуле

$$g''' = \frac{y' - x'}{a'} 10^{-4},$$

где y' — число см³ 0,1 N H_2SO_4 в приемнике, x' — число см³ 0,1 N NaOH, пошедших на титрование, и a' — навеска пробы. Величина $\frac{1}{2}(g''' - g')$ при избытке NO или $\frac{1}{2}(g''' - g'')$ при избытке NH_3 в отходящих газах дает число молей NH_4NO_3 после поглощения на 1 г газовой смеси. При избытке NO общее содержание NO в молях на 1 г смеси равно $\frac{1}{2}(g''' + g')$, а содержание NH_3 равно $\frac{1}{2}(g''' - g')$ При избытке NH_3 в отходящих газах содержание NO равно $\frac{1}{2}(g''' - g'')$, а общее содержание NH_3 равно $\frac{1}{2}(g''' + g'')$. Эти величины путем деления на 0,01 выражаются в процентах от исходного аммиака. Они приведены в графе, озаглавленной: Состав отходящих газов (табл. 2 и 10). Объемный процент аммиака в исходной смеси A вычислялся по формуле

$$A = \frac{2896\, g}{1 + 11{,}93\, g}, \tag{5}$$

где g — число молей NH_3 в 1 г исходной смеси. Формула (5) выведена в предположении, что воздух и аммиак не содержат влаги.

При определении выхода NO пробы для определения NH_3 в воздушно-аммиачной смеси и NO в отходящих газах брались одновременно. Отбор пробы может сказаться на выходе NO в случае малых скоростей пропускания воздушно-аммиачной смеси, когда количество отбираемого газа в единицу времени сравнимо с общим количеством воздушно-аммиачной смеси, проходящей через катализатор, и поэтому взятие пробы может существенно изменить общую скорость газового потока сквозь сетки. Для уменьшения ошибки при малых скоростях воздушно-аммиачной смеси (от 20 до 60 л/час см²) время отбора пробы вместо обычных 5—10 мин. увеличивалось до 30 мин., что достигалось соответствующим поворотом шлифокрана 2 колбы Гайяра (рис. 4. Следует отметить, что конец трубки 1 был оттянут в капилляр). Отбор проб производился в каждом случае через $1\frac{1}{2}$—2 часа после установления стационарного режима работы катализатора. При каждом анализе брались последовательно две параллельные пробы. После того как основная серия измерений на данном комплекте сеток была закончена, проводились повторные опыты. Хорошая воспроизводимость результатов свидетельствовала о том, что активность катализатора не менялась в течение всего периода измерений. Для уменьшения объема таблиц, для тех случаев, когда проводилось несколько опытов при одинаковых условиях, в таблицах даны средние величины.

---

* Согласно Абелю [43], окисление нитрита протекает быстро только в кислых растворах.

3. Результаты опытов с платиновыми сетками

Ниже приводятся результаты, полученные при окислении аммиака на платиновых сетках. Характеристика сеток следующая: число проволок на 1 см длины 32, диаметр проволоки 0,09 мм, геометрическая поверхность сетки 1,87 см² на 1 см² площади. Для контактной трубки из сетки вырезались круги диаметром 14,5 мм, рабочий диаметр сеток составлял 11,5 мм. Платиновые сетки перед помещением в контактную трубку обрабатывались горячей разбавленной HCl, промывались дестиллированной водой и затем чистым серным эфиром. Перед началом измерений платиновая сетка активировалась реакцией не менее 30 час. Процесс окисления аммиака на многосетчатом катализаторе изучался на сетках, предварительно активированных порознь. Приводимые в таблицах величины выхода NO определены по способу Гайяра и при проскоке аммиака не являются истинными содержаниями NO в отходящих газах, а соответствуют избытку NO над NH_3 или наоборот.

В табл. 1 и на рис. 5 приведены результаты, полученные при окислении NH_3 на одной, двух, трех и пяти сетках. Температура сеток (800—

Таблица 1

Окисление аммиака на платиновых сетках

Число сеток	Скорость газовой смеси л/час см²	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %	Предельный выход NO в %
1	10	805	10,3	89,5	
	20	805	10,4	94,6	
	20	900	10,3	89,0	
	41	810	9,9	91,7	
	41	900	9,9	95,2	
	55	800	10,0	91,1	
	55	900	10,0	95,3	96,4
	82	905	10,7	91,7	95,8
	115	810	10,6	78,6	89,8
	230	805	10,1	58,9	86,2
2	115	810	10,2	89,4	89,8
	230	815	11,0	83,5	86,2
3	20	805	10,0	91,4	
	20	905	10,2	95,2	
	41	800	10,0	91,5	
	41	905	10,1	96,0	
	55	905	10,0	96,3	
	82	910	9,9	95,8	
	115	800	9,9	89,8	89,8
	115	905	11,2	94,0	94,2
	230	810	10,4	85,9	86,2
5	55	920	10,3	96,4	
	115	820	10,8	88,5	
	115	905	10,8	94,2	
	230	810	10,6	86,2	
	230	890	10,7	91,2	

900° C) при этих скоростях газовой смеси поддерживалась внешним обогревом. Данные, относящиеся к различным скоростям газовой смеси, были получены при одинаковой температуре сеток и приблизительно постоянном содержании в газовой смеси аммиака, так как, согласно нашим данным, выход NO при данной скорости газовой смеси в известной мере зависит от этих факторов. При скорости газового потока 41—55 л/час см² выход NO на одной сетке равен выходу окиси азота на трех и пяти сетках при соответствующей температуре. Это свидетельствует о том, что весь NH_3 успевает прореагировать на одной сетке, поэтому увеличение числа сеток не приводит к увеличению выхода NO.

Для процесса окисления аммиака по данным наших опытов не наблюдается существования оптимального по выходу времени контакта. Хотя

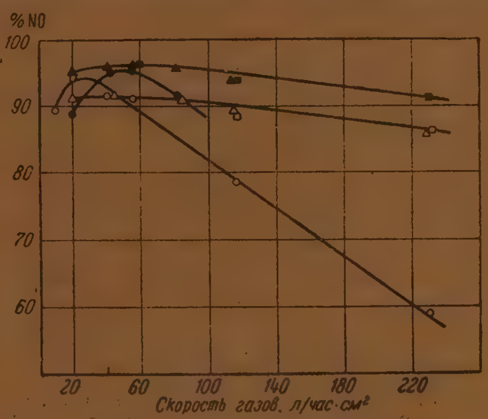


Рис. 5. Выход NO на платиновых сетках в зависимости от скорости газовой смеси, числа и температуры сеток. Воздушно-аммиачная смесь содержит 10—11% NH_3. 1 сетка 800° C — ○; 900° C — ●. 3 сетки 800 °C — △; 900° C — ▲. 5 **сеток 800° C — □; 900° C — ■**

данные, относящиеся к одной сетке (рис. 5), в интервале скорости газов 10—40 л/час см² показывают наличие максимума выхода NO при соответствующей скорости для каждой температуры, но это явление характерно только для малых скоростей газового потока и не связано с временем контакта, так как при тех же скоростях на 3 и 5 сетках, т. е. при времени контакта в 3—5 раза большем, никакого уменьшения выхода NO не наблюдается, а наоборот, максимум на кривой выход NO — скорость газов сглаживается полностью.

Таблица 2

Окисление аммиака на платиновых сетках

Скорость газов л/час см²	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход	Состав отходящих газов
	1 сетка			
560	800	10,4	13,7 % NO	40,75% NO; 27,05 % NH_3
900	—	10,2	14,3 % NH_3	28,0 % NO; 42,3 % NH_3
2000	830	10,5	44,1 % NH_3	21,4 % NO; 66,5 % NH_3
	2 сетки			
560	—	10,9	59,8 % NO	60,3 % NO; 0,5 % NH_3
900	—	10,6	42,15 % NO	54,25% NO; 12,1 % NH_3

Таблица 3

Окисление аммиака на платиновых сетках. Скорость воздушно-аммиачной смеси 560 л/час см². Предельный выход NO 81,9%

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %	Средний выход NO в % для данного числа сеток
	800	10,4	13,7	
1	850	11,50	13,9	13,9
	885	12,2	14,1	
2	—	10,9	59,6	
3	850	11,1	72,7	72,6
	900	12,1	72,5	
4	845	11,1	79,6	
5	855	11,2	80,8	
	850	11,1	81,5	
6	855	11,2	82,0	81,9
	—	11,2	82,2	
8	850	11,1	81,6	81,9
	910	12,2	82,2	

Таблица 4

Окисление аммиака на платиновых сетках Скорость воздушно-аммиачной смеси 900 л/час см² Предельный выход NO 81,9%

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход	Средний выход для данного числа сеток
	—	10,2	14,3% NH_3	
1	840	11,1	13,8 »	13,8% NH_3
	855	11,5	13,3 »	
2	—	10,6	42,1% NO	41,7% NO
	—	11,0	41,3 »	
3	855	11,1	60,8% NO	
4	860	11,1	71,9% »	
5	850	11,0	77,7% »	
6	850	11,0	79,3% »	
8	—	11,0	81,4% »	

Таблица 5

Окисление аммиака на платиновых сетках Скорость воздушно-аммиачной смеси 2000 л/час см²

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход	Средний выход для данного числа сеток
	830	10,5	44,1% NH_3	
1	—	10,8	44,4 »	44,1% NH_3
	880	11,5	43,8 »	
3	875	11,0	26,0% NO	
6	880	11,1	70,1% »	

Таблица 6

Окисление аммиака на платиновых сетках при содержании NH_3 в смеси 6,4—6,8%. Скорость газов 560 л/час см². Предельный выход NO 79,2%

Число сеток	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %
1	6,4	2,5
3	6,5	67,5
5	6,8	76,9
7	6,8	79,2

В табл. 2, 3, 4 и 5 приведены данные, полученные при больших скоростях пропускания воздушно-аммиачной смеси. При этих скоростях газового потока внешний обогрев сеток выключался непосредственно после того, как начиналась реакция окисления, и температура сеток поддерживалась в дальнейшем за счет теплового эффекта реакции. Как видно из таблицы 2, при окислении аммиака на одной сетке, за сеткой наряду с окисью азота прямыми анализами обнаруживается значительное количество непрореагировавшего аммиака (вопреки цитированным выше высказываниям Андруссова и Боденштейна). Полученные данные показывают, что температура сеток не зависит от выхода NO. Температура сеток определяется содержанием NH_3 в воздушно-аммиачной смеси.

При проведении реакции окисления NH_3 на многослойном катализаторе (8 сеток) между первой и последней по ходу газов сетками возникает перепад температуры (табл. 7).

Таблица 7

Температура платинового контакта при окислении аммиака. Контакт — восемь сложенных вместе сеток. Начальная температура воздушно-аммиачной смеси 25°С

Объемный % NH_3 в смеси	Температура первой по ходу газов сетки, °С	Температура последней по ходу газов сетки	Объемный % NH_3 в смеси	Температура первой по ходу газов сетки, °С	Температура последней по ходу газов сетки, °С
Скорость газов 560 л/час см²			Скорость газов 2000 л/час см²		
10,75	830	—	10,5	850	—
11,1	850	—	11,5	895	—
11,85	890	—	11,7	910	—
11,90	890	—	12,25	945	—
11,95	895	—	12,85	970	—
13,0	945	—	12,90	980	—
13,05	950	—	11,10	—	850
10,70	—	790	11,3	—	860
11,20	—	820	11,80	—	885
11,9	—	840	12,5	—	920
12,5	—	870	12,6	—	935
13,0	—	900	12,9	—	955
			13,0	—	955
			13,0	—	945

Как видно из табл. 1 и 3, при скоростях газовой смеси до 230 л/час см² увеличение числа сеток сверх трех, а при скоростях до 560 л/час см² увеличение числа сеток сверх шести не дает увеличения выхода NO. Значение выхода NO, не возрастающее при увеличении числа сеток, мы будем называть предельным выходом при данной скорости. Значения предельных выходов NO приведены в таблицах для сопоставления с действительными выходами. Отметим, что наши лабораторные данные дают более

низкое значение предельных выходов окиси азота, чем заводские данные. Это может быть приписано эффекту краев сеток, заметному при сетках малого диаметра. Как видно из табл. 1, 3 и 4, предельный выход NO на платине уменьшается с увеличением скорости газового потока, хотя температура катализатора во всех случаях остается, примерно, одинаковой.

Обогащение воздушно-аммиачной смеси кислородом при содержании NH_3 более 10,5 —11% приводит к значительному увеличению выхода NO (табл. 8). Добавление кислорода к воздушно-аммиачной смеси

Таблица 8

Окисление аммиака в воздушно-кислородной смеси на платиновых сетках. Отношение $O_2:NH_3=2,2—2,3$. Предельный выход NO 90,5%

Число сеток	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO %	Число сеток	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO %
Скорость газов 560 л/час см²			Скорость газов 900 л/час см²		
3	10,9	82,7	3	11,1	71,5
4	11,1	87,8	4	11,3	82,0
5	11,0	89,0	5	11,15	85,8
6	11,0	90,4	6	11,25	87,2
8	11,1	09,5	8	11,15	90,5

производилось с таким расчетом, чтобы отношение объемного содержания O_2 и NH_3 в смеси оставалось постоянным и равным 2,2—2,3 при увеличении содержания NH_3. Этот результат согласуется с выводами, ранее полученными Андруссовым [4, 34], Тэйлором [19], Фаузером [23] и Атрощенко [26].

Таблица 9

Окисление аммиака на сетках из платинородиевого сплава

Число сеток	Скорость газовой смеси л/час см²	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %	Предельный выход NO в %
1	55	800	10,3	90,8	93,0
	55	910	10,4	94,5	96,2
	115	800	11,2	80,1	91,2
	115	900	11,3	88,8	96,4
	230	810	11,1	61,5	91,5
	230	900	11,0	70,0	96,2
2	55	910	10,1	96,2	
	115	810	10,8	91,2	91,2
	115	900	11,2	95,0	96,4
	230	820	10,9	88,5	91,0
	230	900	10,9	93,1	96,2
3	115	815	11,3	91,1	91,2
	115	905	11,3	96,4	96,4
	230	830	11,1	91,5	91,5
	230	900	11,2	96,0	96,2
6	55	800	10,0	93,0	
	55	915	10,5	95,8	
	115	810	11,0	90,9	
	115	895	11,0	95,8	
	230	820	10,9	90,9	
	230	900	11,1	96,2	
7	20	900	10,9	93,6	

4. Результаты опытов с сетками из платинородиевого сплава

В табл. 9—15 приведены результаты, полученные при окислении NH_3 на сетках из платинородиевого сплава. Характеристика сетки совпадает с приведенной выше для платиновой сетки. Сетки из платинородиевого сплава перед помещением в контактную трубку обрабатывались так же, как и платиновые. Перед началом измерений сетки порознь активировались реакцией в течение 24 часов.

Таблица 10

Окисление аммиака на одной сетке из платинородиевого сплава

Скорость газовой смеси л/час см²	Температура сетки °С	Объемный % NH_3 в смеси	Выход	Состав отходящих газов
560	810	11,1	20,0% NO	47% NO; 27% NH_3
2 000	805	10,6	38,5% NH_3	26,2% NO; 64,7% NH_3
4 000	815	10,35	59,4% NH_3	17,1% NO; 76,5% NH_3

Таблица 11

Окисление аммиака на сетках из платинородиевого сплава. Скорость воздушно-аммиачной смеси 560 л/час см². Предельный выход NO 91,8%, при содержании NH_3 в смеси 11—11,5%

Число сеток	Температура сеток °С	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %	Средний выход NO в % для данного числа сеток
1	820	11,2	20,2	—
2	—	11,1	66,3	
3	835	11,1	83,6	
4	840	11,3	88,6	
5	835	11,2	90,7	90,9
	845	11,4	91,0	
6	830	11,2	91,6	91,8
	840	11,3	92,0	
	845	11,3	91,9	
6	910	12,7	89,0	—
	970	13,5	81,5	
	980	13,5	82,7	
7	835	11,3	91,5	91,8
	850	11,5	92,2	

В табл. 9 приведены результаты, полученные при малых скоростях пропускания воздушно-аммиачной смеси. В этих опытах температура сеток поддерживалась внешним электрообогревом. Как видно из приведенных данных, увеличение числа сеток сверх некоторого минимума не-

Таблица 12

Окисление аммиака на сетках из платинородиевого сплава. Скорость воздушно-аммиачной смеси 900 л/час см². Предельный выход NO 91,8%

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход
1	815	11,1	10,2% NH_3
2	—	11,1	44,5% NO
3	850	11,3	70,5% »
4	840	11,15	81,1% »
5	835	11,0	87,6% »
6	835	11,0	89,9% »
7	845	11,2	90,7% »

Таблица 13

Окисление аммиака на сетках из платинородиевого сплава. Скорость воздушно-аммиачной смеси 2000 л/час см²

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход
1	835	11,0	38,6% NH_3
3	865	11,2	38,6% NO
4	840	10,7	56 6% »
6	860	11,1	79,3% »
7	860	11,2	82,6% »

Таблица 14

Окисление аммиака на сетках из платинородиевого сплава при дополнительном подогреве сеток. Скорость воздушно-аммиачной смеси 560 л/час см². Предельный выход NO 95,3%

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход NO в %
1	880—905	11,0	22,7
3	880—905	11,15	88,6
6	880—905	11,15	95,3

Таблица 15

Окисление аммиака в воздушно-кислородной смеси на сетках из платинородиевого сплава. Отношение $O_2 : NH_3 = 2,2—2,3$. Предельный выход NO 96,4% (при содержании NH_3 в смеси 11—11,5%)

Число сеток	Температура сеток °C	Объемный % NH_3 в смеси	Выход	Средний выход NO в % для данного числа сеток
Скорость газов 560 л/час см²				
1	820	11,5	22,1% NO	
2	—	11,1	70,20% »	—
3	815	11,0	88,8% »	
	810	11,0	94,8% »	
5	825	11,2	95,0% »	95,0
	830	11,3	95,3% »	
	820	11,0	96,6% »	96,3
6	815	11,0	96,0% »	
6	855	11,8	97,0% »	
	865	12,0	97,5% »	—
	895	12,7	97,5% »	
7	830	11,2	96,4% »	—
Скорость газов 900 л/час см²				
1	800	10,8	6,0% NH_3	—
2	835	11,2	49,4% NO	—
3	—	11,0	74,2% »	—
5	—	11,1	92,8% »	—
6	825	11,1	95,1% »	—
7	835	11,3	95,6% »	—

Таблица 16

Потеря напора в реакционном сосуде и на сетках в мм H_2O

Число сеток	Сопротивление сосуда и сеток при 20 °C и 1 ат	Сопротивление сеток при 20° C и 1 ат	Сопротивление сосуда и сеток при протекании реакции окисления NH_3
Скорость газов 560 л/час см²			
1	1,8	0,9	5,8
3	4,0	3,1	18,0
6	6,0	5,1	35,0
Скорость газов 2 000 л/час см³			
1	11,5	4,5	24,0
3	24,0	17,0	95,0
6	38,0	31,0	198,0

приводит к падению выхода NO. Таким образом, на сетках из платинородиевого сплава данные опытов также не подтверждают существования оптимального по выходу времени контакта. Приведенные в табл. 9 данные по окислению NH_3 на 7 сетках при скорости газового потока 20 л/час см²,

(т. е. при скорости в 3 раза меньшей, чем максимально допустимая, при проведении реакции на одной сетке без заметного проскока NH_3) показывают лишь незначительное уменьшение выхода NO, несмотря на то, что время контакта в 21 раз больше необходимого.

В табл. 10—15 приведены результаты, полученные при окислении NH^2 на сетках из платинородиевого сплава в интервале скоростей газовой смеси 560—4000 л/час см². При этих скоростях температура сеток поддерживалась за счет теплового эффекта самой реакции.

В отличие от платины, платинородиевый сплав не дает заметного снижения предельного выхода окиси азота при увеличении скорости газовой смеси. В соответствии с этим при больших скоростях воздушно-аммиачной смеси выходы NO на сетках из платинородиевого сплава оказываются более высокими, чем на платине.

В табл. 14 приведены результаты, полученные при окислении воздушно-аммиачных смесей при скорости 560 л/час см², на сетках дополнительно подогреваемых. Следует отметить, что при этой скорости газов, вследствие характера подгрева, температура сеток не была одинаковой по всему сечению (температура в центре сеток была ниже, чем у краев). В среднем температура сеток в этих опытах была на 50° С выше, чем у необогреваемых сеток. Согласно данным табл. 14, подогрев сеток при водит к увеличению выхода NO.

5. Потеря напора на сетках при протекании реакции окисления аммиака

Для измерения перепада давления газовой смеси на сетках при протекании реакции окисления NH_3, к реакционной трубке были припаяны два отростка (рис. 3, *14* и *15*), которые с помощью резиновых трубок присоединялись к коленам U-образного манометра. В случае малых разностей давления измерения производились наклонным манометром Креля. Результаты измерения сопротивления сеток, выраженные в миллиметрах водяного столба, приведены в табл. 16. В графе 4 дано общее сопротивление, создаваемое реакционной трубкой и сетками при данной скорости воздушно-аммиачной смеси, когда на сетках протекает реакция окисления аммиака. Данные графы 4 получены при содержании NH_3 в смеси 10,5 — 11%.

6. Выводы

Процесс контактного окисления аммиака на платине и платинородиевом сплаве был изучен в условиях, близких к условиям промышленного осуществления процесса, т. е. на сетках при атмосферном давлении. Скорость воздушно-аммиачной смеси и число сеток варьировались в широких пределах.

Найдено, что увеличение времени контакта сверх необходимого не дает снижения выхода NO (в противоположность распространенному мнению о существовании оптимального времени контакта). Это показывает, что окись азота не разлагается на сетках в заметной степени.

При числе сеток, обеспечивающем необходимое время контакта, выход окиси азота на платиновых сетках снижается с увеличением линейной скорости воздушно-аммиачной смеси. Этот эффект почти отсутствует в случае платинородиевых сеток, поэтому при высоких скоростях газовой смеси платинородиевые сетки дают более высокие выхода, чем платиновые.

При осуществлении реакции на одной сетке и больших скоростях газовой смеси в отходящих газах обнаруживается непрореагировавший аммиак в больших количествах.

Результаты опытов с добавлением кислорода к газовой смеси согласуются с данными, имеющимися в литературе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
25. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Wenger u. C. Urfer, Z. angew. Chem. 31, 2, 395, 1918.
2. J. Zawadzki u. J. Wolmer, Roczniki Chemji 2, 145, 1922; C. 95, I, 1163, 1924.
3. L. Andrussow, Z. angew. Chem. 39, 321, 1926.
4. L. Andrussow, Z. angew. Chem. 40, 166, 1927.
5. L. Andrussow, Z. angew. Chem. 41, 205, 1928.
6. M. Bodenstein, Z. angew. Chem. 40, 174, 1927.
7. F. Raschig, Z. angew. Chem. 40, 1183, 1927; ibid. 41, 207, 1928.
8. K. Hofmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60, 1190, 1927.
9. K. Hofmann u. J. Korpiun, ibid. 62, 3000, 1929.
10. И. Ададуров и Т. Соколова, Журн. приклад. хим. 4, 191, 1931.
11. M. Bodenstein, Helv. Chim. Acta 18, 743, 1935.
12. M. Bodenstein. Trans. Electrochem. Soc. 71, 353, 1937.
13. W. Krauss, Z. Phys. Chem. B. 39, 83, 1938.
14. W. Krauss u. H. Schuleit, ibid. B 45, 1, 1939.
15. W. Krauss u. A. Neuhaus, ibid. B 50, 323, 1941.
16. L. Andrussow, Z. angew. Chem. 48, 393, 1935.
17. B. Neumann u. H. Rose, Z. angew. Chem. 33, 41, 1920.
18. Ch. Parsons, Ind. Eng. Chem. 11, 541, 1919.
19. G. Taylor, Ind. Eng Chem. 11, 1121, 1919.
20. A. Perley, Ind. Eng. Chem. 12, 14, 1920.
21. В. Маляревский и Н. Маляревская-Кабаченко, Журн. хим. пром. 2, № 7, 1925.
22. S. J Ushida, J. Phys. Chem. 30, 1297, 1927.
23. Дж. Фаузер, Журн. хим. пром. 5, № 15, 806, 1928.
24. A. Perley a. Varrel, Ind. Eng. Chem. 21, 222, 1929.
25. J. Jee, Ind. Eng. Chem. 21, 1024, 1929.
26. В. Атрощенко и Е. Седашева, Журн. приклад. хим. 14, 500, 1941.,
27. И. Либинсон, Журн. хим. пром. 8, 342, 1931; сборн. Окисление аммиака, ОНТИ, 1936.
28. В. Атрощенко, Журн. приклад. хим. 8, 25, 1935.
29. И. Ададуров, Производство азотной кислоты, ч. 1, стр. 33, ОНТИ, 1934.
30. Г. Боресков, Журн. приклад. хим. 5, 163, 1932.
31. Л. Апельбаум, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1946.
32. C. Hinshelwood a. T. Green, J. Chem. Soc., London, 1709, 1926.
33. P. Bachmann a. G. Taylor, J. Phys. Chem. 33, 447, 1929.
34. L. Andrussow, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60, 2005, 1927.
35. Н. Бубен, Диссертация, Ин-т хим. физ., 1941.
36. Я. Зельдович, Журн. физ. хим. 13, 163, 1939.
37. Д. Франк-Каменецкий, Успехи химии, 7, 1277, 1938.
38. Д. Франк-Каменецкий, Журн. техн. физ. 9, 1457, 1939.
39. Gaillard, Ind. Eng. Chem. 11, 745, 1919.
40. М. Темкин, Заводск. лабор. 8, 597, 1937.
41. Handforth a. Tilley, Ind. Eng. Chem. 26, 1286, 1934.
42. Weber, Temperature measurement and control, Philadelphia, 1941.
43. E. Abel, H. Schmid u. I. Schafranik, Z. phys. Chem., Bodenstein-Festband, S. 510.
44. Попович, Контроль производства азотной кислоты, нитратов и аммиачных солей, ОНТИ, 1934.

ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА НА СЕТКАХ ИЗ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА. II

Л. Апельбаум и М. Темкин

1. Зависимость выхода окиси азота от числа сеток и скорости воздушноаммиачной смеси

Приведенные в сообщении 1 [1] опытные данные по окислению аммиака можно описать следующим образом. Возьмем некоторую, достаточно большую скорость воздушноаммиачной смеси определенного состава (например 11% NH_3). Тогда, если окисление аммиака ведется на одной сетке, за сеткой наряду с окисью азота обнаруживается непрореагировавший аммиак. Прибавим еще одну сетку, сохраняя постоянной скорость газовой смеси, тогда количество окиси азота в отходящих газах возрастает, очевидно,—за счет окисления аммиака, прошедшего сквозь первую сетку, на второй сетке. При дальнейшем увеличении числа сеток до некоторого числа n_1 (зависящего от скорости газовой смеси) не удается прямым анализом обнаружить аммиак в отходящих газах. Однако дальнейшее прибавление сеток дает увеличение выхода NO. Это может быть истолковано только таким образом, что при n_1 сетках непосредственно за сетками имеется непрореагировавший аммиак, способный дать NO при окислении на сетках, добавленных сверх числа n_1. То обстоятельство, что этот аммиак не обнаруживается анализом, должно быть приписано каким-то реакциям между NH_3 и NO или продуктами окисления последнего в газовой фазе или в поглощающей жидкости. Будем теперь увеличивать далее число сеток. Тогда при добавлении сеток сверх некоторого числа n_2 не наблюдается ни увеличения, ни уменьшения выхода NO. Это значит, что газовая смесь после n_2 сеток практически не содержит аммиака; с другой стороны, то обстоятельство, что контакт газов после n_2 сеток с избыточными сетками не дает снижения выхода, говорит о том, что разложение NO на платине в условиях наших опытов практически не происходит. Несмотря на это, при числе сеток, равном или большем n_2, когда проскок аммиака не имеет места, мы все же не получаем 100% выхода NO по отношению к исходному аммиаку. Это указывает на то, что одновременно с образованием NO на поверхности идут какие-то реакции, приводящие к образованию азота. При числе сеток меньшем n_2, выход окиси азота определяется двумя факторами: образованием N_2 и проскоком аммиака. Дальнейшее обсуждение ставит своей целью разделить эффекты, обусловленные этими факторами.

Полный анализ отходящих газов на содержание связанного азота (см. сообщение 1, табл. 2, 10) показывает, что сумма концентраций окиси азота и аммиака, найденных по анализу, всегда меньше, чем первоначальное содержание аммиака в исходной смеси. Из этих же данных следует, что чем выше скорость воздушноаммиачной смеси, и, следовательно, больше процент непрореагировавшего аммиака, тем лучше сходится баланс по связанному азоту. Таким образом, по анализу отходящих газов при проскоке аммиака нельзя определить непосредственно истинного количества прореагировавшего на сетках аммиака.

Потеря аналитически определяемого азота за сетками при проскоке аммиака может быть обусловлена следующими реакциями:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O \quad (2)$$

$$6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O, \quad (3)$$

причем реакции (2) и (3) могут протекать в отходящих газах, а реакция (1) также и в поглощающей жидкости. Предположим, что в наших условиях (быстрое охлаждение газов после сеток) образование азота обусловлено преимущественно реакциями распада нитрита и нитрата аммония. Очевидно, что степень протекания реакций (1) и (2), когда реагируют эквивалентные количества аммиака и окиси азота, не будет сказываться на результатах определения выхода NO по методу Гайяра (см. сообщение 1), который при указанном предположении дает разность содержания NO и NH_3 в отходящих газах. Дальше будет показано, что если сделать другое крайнее предположение, а именно принять, что основную роль в дефиксации азота играет реакция (3), то это мало изменит результаты расчета. Поэтому все дальнейшее обсуждение будет основываться на значениях кажущегося выхода NO, определяемого по методу Гайяра.

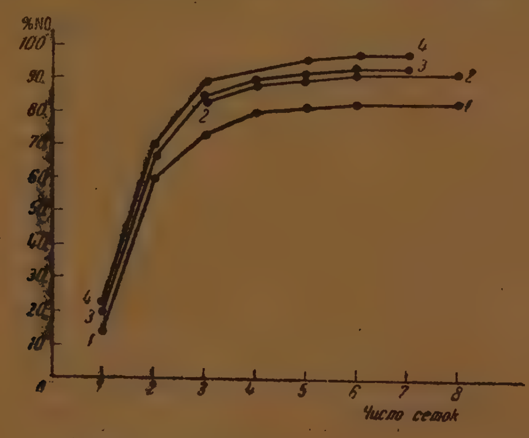


Рис. 1. Разность содержания NH_3 и NO в отходящих газах (в % от начального количества NH_3) в зависимости от числа сеток. Скорость газовой смеси 560 л/час см². Платиновые сетки: *1* —воздушноаммиачная смесь; *2*—воздушноаммиачная смесь, обогащенная кислородом. Сетки из платинородиевого сплава; *3*— воздушноаммиачная смесь; *4*—воздушноаммиачная смесь, обогащенная кислородом.

На рис. 1 и 2 представлены результаты, полученные при окислении воздушноаммиачных смесей и воздушноаммиачных смесей, обогащенных кислородом на платиновых сетках и сетках из платинородиевого сплава при скоростях газового потока 560 л/час см² и 900 л/час см² *. Из рис. 1 и 2 видно, что после шести сеток при скорости газов 560 л/час см² и после семи восьми сеток при скорости 900 л/час см² выход NO достигает предельного значения, т. е. непрореагировавшего аммиака в газовой фазе уже не имеется. Разница в величине предельного выхода окиси азота

* Скорости газового потока здесь и в дальнейшем выражены объемом воздушноаммиачной смеси в литрах при 1 атм и 0°С, проходящим за 1 час сквозь 1 см² площади сеток.

в зависимости от природы катализатора и условий процесса (обогащение смеси кислородом, подогрев смеси, см. сообщ. 1, табл. 14) показывает, что протекающая наряду с реакцией образования NO реакция на поверхности, приводящая к элементарному азоту, зависит от указанных факторов. Мы теперь предположим, что отношение количества образовавшейся окиси азота к количеству окисленного аммиака остается постоянным при изменении числа сеток и сохранении неизменными всех прочих условий. Приняв это предположение, мы можем по значению кажущегося выхода NO рассчитать количество прореагировавшего на сетках аммиака. Приведем пример такого расчета.

При скорости воздушноаммиачной смеси 560 л/час см² в том случае, когда окисление NH_3 проходит на одной платиновой сетке, избыток со-

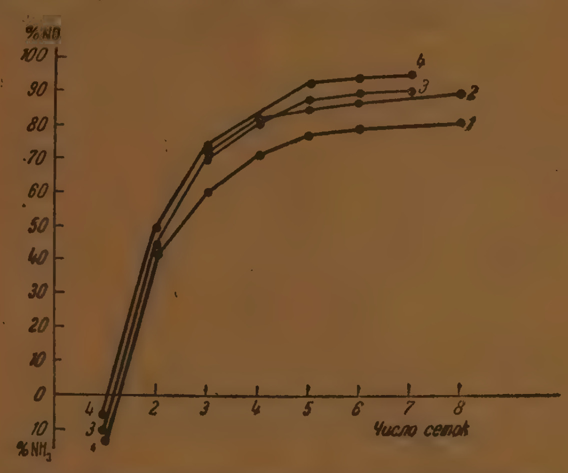


Рис. 2. Разность содержания NH_3 и NO в отходящих газах (в % от начального количества NH_3) в зависимости от числа сеток. Скорость газовой смеси 900 л/час см². Платиновые сетки: *1* — воздушноаммиачная смесь; *2* — воздушноаммиачная смесь, обогащенная кислородом. Сетки из платинородиевого сплава; *3* — воздушноаммиачная смесь; *4* — воздушноаммиачная смесь, обогащенная кислородом.

держания окиси азота над аммиаком в отходящих газах равен 13,9% (см. сообщение 1, табл. 3). Обозначим истинный процент прореагировавшего на сетке NH_3 через x. По опытам на шести и восьми сетках мы знаем, что предельный выход окиси азота в этих условиях равен 81,9% (рис. 1). Следовательно, процент образовавшейся окиси азота равняется $0{,}819\,x$, а $100-x$ отвечает проценту непрореагировавшего аммиака в отходящих газах. Согласно данным анализа $0{,}819\,x - (100-x) = 13{,}9$. Откуда $x \doteq 62{,}6\%$. Приведем теперь пример расчета для случая избытка аммиака в отходящих газах. Когда окисление воздушноаммиачной смеси проходит на одной платинородиевой сетке при скорости газов 900 л/час см², избыток содержания непрореагировавшего NH_3 над содержанием NO составляет 10,2% (см. сообщение 1, табл. 12). Согласно опытам с семью сетками предельный выход NO равен в этих условиях 91,8%. Обозначим вновь через x процент прореагировавшего NH_3, тогда процентное содержание NO в отходящих газах равно $0{,}918\,x$, процентное содержание аммиака $(100-x)$. Согласно данным анализа $(100-x)-0{,}918\,x = 10{,}2$ и $x = 46{,}9\%$.

В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета количества прореагировавшего аммиака на сетках, полученные подобно тому, как это было сделано в двух приведенных выше примерах, на основании эксперименталь-

ных данных 1 сообщения *. Данные табл. 1 и 2 могут свидетельствовать о том, что на двух геометрически одинаковых сетках, сделанных из разного материала (платина и платинородиевый сплав), при различных условиях окисления количество прореагировавшего аммиака при одной и той же скорости воздушноаммиачной смеси остается почти одинаковым несмотря на то, что выход окиси азота во всех случаях различен.

Как видно из табл. 2, при скорости газового потока 560 л/час см² на одной сетке реагирует в среднем 62,5% первоначально взятого аммиа-

Таблица 1

Процент прореагировавшего NH_3 в опытах с внешним подогревом сеток

Число сеток	Скорость газовой смеси л/час см²	Платинородиевые сетки. Содержание NH_3 в смеси 10–11%		Платиновые сетки. Содержание NH_3 в смеси 10—11%		Среднее
		Температура сеток °C				
		800	900	800	900	
1	55	98,9	99,1	—	99,5	99,2
1	115	94 2	96 0	94,0	—	94,7
1	230	84,3	86 5	85,3	—	85,4
2	115	100 0	99 3	99,8	—	99 7
2	280	98,6	98,4	93 5	—	93,5
3	115	100,0	100,0	100,0	100,0	100 0
[illegible]	230	100,0	99,9	99,8	—	99,9

Таблица 2

Процент прореагировавшего NH_3 в опытах без внешнего подогрева сеток; температура сеток 800—900°C

Число сеток	Скорость газовой смеси л/час см²	Сетка из платинородиевого сплава		Платиновые сетки		Среднее
		воздушноаммиачная смесь; 11—11,5% NH_3	воздушноаммиачная смесь обогащена O_2; 11—11,5% NH_3	воздушноаммиачная смесь; 10—12% NH_3	воздушноаммиачная смесь обогащена O_2; 11% NH_3	
1	560	62,6	62,2	62,6	—	62,5
1	900	46 8	47,8	47,4	—	47,3
1	2 000	32 0	—	30,7	—	31,4
1	4 000	21,2	—	—	—	21,2
2	560	86 7	86,6	87,7	—	87 0
2	900	75,3	76,0	77,9	—	76,4
3	560	95,7	96,0	94,9	95,9	95 6
3	900	88 9	88,7	88 4	90,0	89 0
3	2 000	72,2	—	69,3	—	70,7
4	560	98,4	—	98 7	98 5	98 5
4	900	94,5	—	94,5	95,5	94 8
4	2 000	81 6	—	—	—	81 6
5	560	99,5	99 3	99,4	99,3	99 5
5	900	97 8	93,0	97,7	97,5	97 7
6	560	100,0	100 0	100,0	100,0	100,0
6	900	99,0	99,0	98,6	98,3	98 7
6	2 000	93,5	—	93,6	—	93 5
7	560	100,0	100,0	—	—	100 0
7	900	99,5	99,5	—	—	99,5
7	2 000	95,3	—	—	—	95 2
8	560	—	—	100,0	100,0	100,0
8	900	—	—	99,70	100,0	99,8

* Следует отметить, что в нашем распоряжении было ограниченное число сеток, поэтому мы не могли экспериментально определить значение предельного выхода при скорости газов 2000 л/час см² и 4000 л/час см². Мы считали, что значение предельного выхода не меняется в интервале скорости газовой смеси 900—4000 л/час см², что, по видимому, хотя и не совсем точно (в случае платиновых сеток), но близко к истине

ака. Результаты, полученные с двумя, тремя и т. д. сетками при этой скорости газовой смеси, можно представить следующим образом. На первой сетке реагирует 62,5% аммиака, 37,5% NH_3 проходит и попадает на вторую сетку. Если считать, что на второй сетке реагирует $37,5 \times 0,625 = 24,4\%$ NH_3, то всего на двух сетках должно окислиться $62,5 + 24,4 = 85,9$ NH_3. На трех сетках полное количество прореагировавшего аммиака должно составить: $85,9 + (100 - 85,9) 0,625 = 94,7\%$. Согласно опытным данным (см. табл. 2) на двух сетках реагирует 87,0%, а на трех сетках — 95,6% NH_3. Совпадение, как мы видим, достаточно близкое. Оно говорит в пользу законности предположений, лежащих в основе расчетов.

Покажем, что расчет количества прореагировавшего аммиака из опытных данных, основанный на предположении, что дефиксация азота за сетками определяется реакцией (3), приводит практически к тем же результатам. При скорости воздушноаммиачной смеси 560 л/час см², когда окисление проводится на одной платиновой сетке, полный анализ отходящих газов (см сообщение 1, табл. 2) показывает, что в них содержится 40,75% NO и 27,05% NH_3. Предельный выход NO при этой скорости газов на платине равен 81,9%. Обозначим вновь через x количество окисленного на сетке аммиака, тогда $(0,819\ x - 40,75)$ равняется количеству NO, а $(100 - x - 27,05)$ равняется количеству NH_3, которые прореагировали согласно реакции (3). Следовательно, $0,819 - 40,75 = 3/2\ (100 - x - 27,05)$. Отсюда $x = 64,7\%$. По первому способу расчета, основанному на предположении, что имеют место реакции (1) и (2) и использующему лишь определения кажущегося выхода по методу Гайяра, мы получили $x = 62,7\%$. Расчеты такого рода для всех случаев, где был проведен полный анализ отходящих газов (сообщение 1, табл. 2 и 10), дали аналогичный результат.

Так как оба способа определения количества прореагировавшего аммиака дают почти одинаковые результаты, то практически можно отдать предпочтение первому способу расчета, как более простому и не требующему проведения полного анализа отходящих газов; тем более, что, согласно имеющимся в литературе данным, дефиксация азота скорее обусловлена реакцией (1), чем (3). Кинетика гомогенной реакции (3) не изучалась, однако результаты работы Марголис и Смирновой [2] по окислению NH_3 в присутствии нитрозных газов показывают, что реакция (3), повидимому, делается заметной при температурах не ниже 300—350°С. Таким образом, в наших условиях, когда отходящие газы быстро охлаждаются после сеток, мало вероятно значительное образование азота при проскоке NH_3, согласно реакции (3). С другой стороны, известно, что аммиак способен очень быстро реагировать с нитрозными газами с образованием азота [3].

Можно показать, что количество теряемого за сетками связанного азота в условиях наших опытов соответствует степени образования NO_2 в газовой фазе при отборе пробы. Прежде чем горячие нитрозные газы после сетки попадают в колбу Гайяра, они проходят, постепенно охлаждаясь, некоторый путь в трубке для забора пробы. Хотя объем трубки невелик (3—4 см³), все же время пребывания в ней газовой смеси составляет примерно 1,5—2 сек. (общий объем пробы 700 см³; время набора пробы 5 минут). Допустим, что на сетках из платинородиевого сплава окисляется воздушноаммиачная смесь, содержащая 11% NH_3, причем проскок непрореагировавшего аммиака составляет 10%. Тогда в отходящих газах будет содержаться: 1,07% NH_3, 8,7% NO и 6,6% O_2. Расчет по кинетическому уравнению для реакции окисления NO [4] показывает, что время, необходимое для того, чтобы весь NO в отходящих газах связался с O_2, составляет: при 30°С 0,4 сек, при 60°С 0,7 сек, при 90° С 1,0 сек. Рассмотрим другой случай: при скорости воздушноаммиачной смеси 4000 л/час см² на одной сетке окисляется 21% NH_3. Следовательно, в отходящих газах будет содержаться 2,16% NO, 8,6% NH_3, 15,8% O_2. Расчет показывает, что за одну секунду окисляется NO в NO_2: при 30°С 0,14%, при 60°С 0,1%, при 90°С 0,07%. Сопоставление полученных результатов ясно показывает, почему при большом проскоке аммиака баланс по связанному азоту сходится на 93%, в то время как при проскоке аммиака порядка 10% в отходящих газах, как показывает анализ, можно обнаружить только следы NH_3.

Для решения вопроса о том, в какой области — диффузионной или кинетической — протекает процесс каталитического окисления NH_3, полученные данные о количестве прореагировавшего аммиака (см. табл. 1, 2) следует сравнить с тем количеством NH_3, которое могло бы продиффундировать к сеткам, полагая концентрацию аммиака на поверхности сеток равной нулю. Если считать коэффициент массопередачи β известным, то расчет диффузии NH_3 к сеткам можно провести следующим образом.

Рассмотрим случай, когда катализатор представляет собой n наложенных друг на друга сеток, причем общая толщина слоя равна l и сечение

слоя равно 1 см². Определим концентрацию аммиака за сетками при условии, что скорость воздушноаммиачной смеси в пустой трубке с сечением 1 см² равна v см/сек и начальная концентрация NH_3 в смеси равна C_0. Для этого рассмотрим сечение высотой dx в толще катализатора, на расстоянии x от входа газовой смеси. Количество вещества dm, которое диффундирует к поверхности катализатора в этом сечении за время dt, определяется уравнением:

$$dm = \beta \frac{dx}{l} SnCdt, \tag{4}$$

где S — геометрическая поверхность проволок на 1 см² площади сетки, C — концентрация аммиака в объеме в данном сечении (концентрацию NH_3 на поверхности сеток считаем равной нулю). Вследствие диффузии аммиака к сетке, концентрация его в газовой фазе в сечении x, $x + dx$ уменьшается на dC, причем dm и dC связаны следующим соотношением

$$dm = -\varphi dCdx, \tag{5}$$

где φ — доля свободного объема сеток. Из (4) и (5) следует

$$\beta \frac{dx}{l} SnC\,dt = -\varphi dxdC,$$

или

$$-\frac{dC}{C} = \frac{\beta Sn}{\varphi l} dt.$$

Время пребывания воздушноаммиачной смеси в сечении x, $x + dx$

$$dt = \frac{\varphi dx}{v},$$

отсюда следует, что

$$-\frac{dC}{C} = \frac{\beta Sn}{l v} dx. \tag{6}$$

Коэффициенты массопередачи для аммиака в потоке воздуха, обтекающего одиночный цилиндр, расположенный перпендикулярно к потоку, были определены Лоришем [5] и Рубинштейном [6] в опытах по диффузии аммиака к поверхности цилиндра, смоченного кислотой. Но хотя данные Лориша и Рубинштейна и относятся непосредственно к интересующему нас процессу диффузии аммиака, они не могут быть использованы для вычисления β в наших условиях. В работах Лориша и Рубинштейна коэффициенты массопередачи были получены при значениях чисел Рейнольдса (Re), начиная от 1000 и выше, в то время как в наших опытах по окислению аммиака при самых больших скоростях пропускания воздушноаммиачной смеси величины Re не превышали 30. Экстраполяция зависимости между критерием Нуссельта и критерием Рейнольдса, полученной при больших числах Re, в область малых значений чисел Re может привести к значительным ошибкам. Поэтому для вычисления β мы используем более богатый опытный материал по коэффициентам теплоотдачи, охватывающий нужные нам значения чисел Re. Пользуясь методами теории подобия, можно показать [7], что коэффициент массопередачи β к поверхности твердого тела (катализатора) для вещества, представляющего небольшую примесь в потоке воздуха, и коэффициент теплоотдачи α для воздуха при бесконечно малой разности температур между поверхностью и воздухом связаны соотношением:

$$\beta = \frac{\alpha}{C_p \rho} \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}, \tag{7}$$

где $a = \frac{\lambda}{C_p \rho}$ — температуропроводность воздуха, C_p — теплоемкость воздуха, ρ — плотность воздуха, λ — коэффициент теплопроводности воздуха, D — коэффициент диффузии вещества, n — эмпирический коэффициент, равный при внешнем обтекании цилиндра 0,3.

Уравнения (6) и (7) дают

$$-\frac{dC}{C} = \frac{\alpha}{C_p \rho}\left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}\frac{Sn}{lv}\,dx. \tag{8}$$

Произведение ρv может быть заменено на $\rho_0 v_0$, где ρ_0 — плотность воздуха при нормальных условиях (0° С, 1 атм), v_0 — скорость газа, приведенная к нормальным условиям, т. е. объем газа в кубических сантиметрах при 0° С и 1 атм, проходящий через 1 см² сечения сеток за 1 сек. Отношение $\frac{D}{a}$ можно считать не зависящим от температуры газовой смеси; мы, так же как это принято в расчетах теплопередачи, будем считать, что α определяется температурой поверхности и для C_p примем постоянное среднее значение. Интегрирование уравнения (8) при условиях $x = 0$, $C = C_0$ и $x = l$, $C = C_1$ дает

$$\lg\frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{2{,}3}\,\frac{\alpha}{C_p \rho_0}\left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}\frac{Sn}{v_0}. \tag{9}$$

Коэффициент теплоотдачи α в потоке воздуха, движущегося перпендикулярно к одиночному цилиндру, в широком интервале чисел Re (0,2—100 000) может быть вычислен по эмпирической формуле Мак Адамса [8]

$$\mathrm{Nu} = 0{,}45 + 0{,}33\,(\mathrm{Re})^{0{,}56}, \tag{10}$$

где $\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda_f}$, $\mathrm{Re} = \frac{dW}{\eta_f}$, d — диаметр проволоки, λ_f — теплопроводность воздуха при температуре проволоки, W — весовая скорость воздуха, η_f — вязкость воздуха при температуре проволоки. Формула Мак Адамса дает значение коэффициента теплоотдачи для одиночного цилиндра, но, как показывают данные Рейера [9], средний коэффициент теплоотдачи для пучка труб, расположенных в шахматном порядке, отличается от коэффициента теплоотдачи для одиночной трубы лишь при значениях Re от 1500 и выше. На этом основании при малых числах Re с известным приближением допустимо использование коэффициента теплоотдачи для одиночной проволоки для расчета теплоотдачи сетки и, следовательно, диффузии к сетке.

Согласно данным Винтергерста [10], коэффициент диффузии аммиака в воздухе при 0° С и 760 мм Hg $D = 0{,}198$ см²/сек. Коэффициент температуропроводности воздуха при 0° и 760 мм Hg

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{0{,}533\cdot 10^{-4}}{0{,}24\cdot 1{,}293\cdot 10^{-3}} = 0{,}172 \text{ см}^2/\text{сек}.$$

(Численные значения λ, C_p, ρ при 0° и 760 мм Hg взяты согласно Int. Critical Tables.) Таким образом $\left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} = 1{,}1$. Из формул (9) и (10) получаем уравнение для вычисления $\frac{C_0}{C_1}$:

$$\lg\frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{2{,}3}\,\frac{1{,}1}{C_p \rho}\,\frac{\lambda_f}{d}\left[0{,}45 + 0{,}33\left(\frac{dW}{\eta_f}\right)^{0{,}56}\right]\frac{Sn}{v_0}. \tag{11}$$

По формуле (11) было определено количество аммиака, которое может продиффундировать к поверхности одной сетки ($S = 1{,}87$, $d = 0{,}009$ см)

при температуре сетки 850° С и разных скоростях газовой смеси. Полученные данные в табл. 3 сопоставлены с найденными на опыте количествами прореагировавшего аммиака. Близкое совпадение рассчитанных и опытных данных несомненно является достаточно сильным аргументом в пользу предположения о диффузионном характере процесса окисления аммиака. При оценке результатов расчета следует иметь в виду, что он является абсолютным в том смысле, что кинетические данные не были вовсе использованы для вычисления каких-либо постоянных, участвующих в расчете.

Таблица 3

Зависимость количества прореагировавшего аммиака (в процентах к начальному содержанию NH_3 в исходной смеси) от числа сеток и скорости газов (диаметр проволоки сетки—0,009 см, геометрическая поверхность 1,87 см² на 1 см² площади)

Число сеток	Скорость газовой смеси в л/час см²	Опытные данные. Температура сетки 800–900° С	Вычислено для 850° С	
			по уравнению (11)	по уравнению (12)
1	55	99,2	98,8	—
1	115	94,7	91,4	94,7
1	230	85,4	76,7	82,6
1	560	62,5	54,6	61,2
1	900	47,3	44,2	49,7
1	2 000	31,4	30,3	35,2
1	4 000	21,2	21,9	25,5
2	115	99,7	99,3	99,7
2	230	98,5	94,6	97,0
2	560	87,0	79,4	85,0
2	900	76,4	68,8	74,7
3	115	100,0	100,0	100,0
3	230	99,9	98,7	99,5
3	560	95,6	93,2	94,2
3	900	89,0	82,6	87,3
3	2 000	70,7	66,1	72,8
4	560	98,5	96,9	97,7
4	900	94,8	90,2	93,6
4	2 000	81,6	76,3	82,3
5	560	99,5	98,6	99,1
5	900	97,7	94,5	96,8
6	560	100,0	99,3	99,7
6	900	98,7	97,0	98,4
6	2 000	93,5	88,5	92,6
7	560	100,0	99,7	99,9
7	900	99,5	98,3	99,2
7	2 000	95,2	92,0	95,2
8	560	100,0	99,9	100,0
8	900	99,8	99,0	99,6

Одной из особенностей диффузионной кинетики является слабая зависимость скорости реакции от температуры катализатора. Следовательно, в наших условиях количество прореагировавшего аммиака должно мало меняться при изменении температуры катализатора. Проведенные нами опыты по окислению смесей, содержащих 6,5% NH_3 при скорости газов 560 л/час см² (см. сообщение 1, табл. 6), показали, что относительное количество прореагировавшего аммиака мало меняется при изменении температуры сеток. Действительно, при окислении смесей, содержащих 6,5% NH_3, на одной платиновой сетке, количество прореагировавшего аммиака согласно опытным данным равно 57,2%, вместо 62,5%, которое получается при окислении смесей, содержащих 10—11% NH_3 (табл. 2).

Таким образом, при уменьшении температуры катализатора на несколько сот градусов * количество прореагировавшего аммиака снижается лишь на 5,3%. Согласно расчету по формуле (11), процент диффундирующего к сетке аммиака при изменении температуры сетки от 850° С до 400° С (скорость газового потока 560 л/час см²) снижается с 55 до 48,8%, т. е. на 6,2%. Таким образом, температурная зависимость скорости реакции окисления аммиака согласуется с предположением о диффузионном характере этого процесса.

Было найдено, что если β увеличить на 20%, т. е. принять коэффициент массопередачи $\beta' = 1{,}2\beta$, то можно получить почти полное совпадение между рассчитанными и опытными данными относительно количества прореагировавшего аммиака, особенно для катализатора, состоящего из ряда сложенных вместе сеток (табл. 3). Повидимому, необходимость введения множителя 1,2 обусловлена тем, что коэффициент массопередачи для проволок, сплетенных в виде сеток, несколько превышает значение коэффициента массопередачи для одиночной проволоки. По данным Забежинского [11], изучавшего поглощение паров из воздуха зернами активного угля, коэффициент массопередачи для слоя толщиной в одно зерно на 20% больше коэффициента массопередачи для отдельного зерна. Вводя множитель 1,2 в формулу (11) и подставляя численные значения величин $\overline{C}_p$, λ_f, η_f, соответствующие средней температуре проведения реакции окисления аммиака (850° С), получаем выражение для определения количества реагирующего на сетках NH_3, удобное для практических расчетов:

$$\lg\frac{C_0}{C_1} = 0{,}951\,\frac{Sn}{dv_0}\left[0{,}45 + 0{,}288\,(dv_0)^{0{,}56}\right], \qquad (12)$$

где C_0 — концентрация NH_3 в исходной смеси, C_1 — концентрация NH_3 в смеси за сетками, S — геометрическая поверхность 1 см² сетки, n — число сеток, d — диаметр проволоки в см, v_0 — скорость воздушно-аммиачной смеси, приведенная к 0° и 1 атм в л/час см².

Формула (12) позволяет сделать некоторые не лишенные интереса выводы. Из нее видно, что при постоянном соотношении $\frac{C_0}{C_1}$, т. е. при заданном допустимом проскоке аммиака, отношение $\frac{n}{v_0}$, пропорциональное времени контакта, тем меньше, чем больше v_0.

Таким образом, при увеличении линейной скорости газовой смеси время контакта может быть уменьшено, так что производительность катализатора, т. е. количество аммиака, сжигаемое на единице количества катализатора за единицу времени, возрастает.** Аналогично этому увеличение производительности может быть достигнуто при уменьшении диаметра проволоки.

При заданной весовой скорости воздушноаммиачной смеси или линейной скорости, приведенной к 0° С и 1 атм, количество аммиака, которое успевает продиффундировать к сеткам, не зависит от давления. Это обусловлено тем, что число Рейнольдса не зависит от давления, потому что вязкость газов от давления не зависит. Таким образом, условия течения при изменении давления сохраняются. Коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению, а время контакта пропорционально давлению,

* Температура катализатора при окислении смесей, содержащих 6,5% NH_3, была ниже границы видимого в темноте накала и не могла быть измерена оптическим пирометром.

** При этом нужно, однако, считаться с тем, что предельный выход NO на платиновых сетках падает с увеличением скорости. Это явление не имеет места, как указывалось (см. сообщ. I), для сеток из платинородиевого сплава.

поэтому изменения этих величин взаимно компенсируются. Следовательно, уравнение (12) можно применять и в том случае, когда окисление NH_3 проходит при повышенном давлении.

Соответствие между рассчитанными количествами диффундирующего к сеткам аммиака и опытными значениями количества прореагировавшего на сетках NH_3 показывает, что высказывавшееся некоторыми авторами [12, 13] предположение о цепном характере реакции с цепями, начинающимися на поверхности и продолжающимися в объеме, повидимому, не соответствует действительности.

Хотя при расчете скорости диффузии можно считать концентрацию NH_3 у поверхности равной нулю, но в действительности она не равна нулю, а лишь мала по сравнению с концентрацией в газовой фазе. Можно предположить, что низкая концентрация аммиака у поверхности сеток, определяемая диффузионным механизмом, является условием получения высоких выходов NO. При увеличении линейной скорости газовой смеси возрастает концентрация аммиака у поверхности и это приводит к снижению выхода NO и возрастанию скорости образования азота, причем в этих условиях платинородиевый сплав ведет себя более благоприятно, чем платина с точки зрения выхода окиси азота (см. сообщение 1).

2. Стационарная температура платиновых сеток и сеток из платинородиевого сплава при протекании реакции окисления аммиака

Ранее уже отмечалось (см. сообщение 1), что в наших опытах по окислению NH_3 при скорости воздушноаммиачной смеси от 500 л/час см^2 и выше температура сеток поддерживалась исключительно за счет теплового эффекта самой реакции.

Франк-Каменецким [14] было показано, что независимость температуры катализатора от степени протекания реакции, а также устойчивость теплового баланса катализатора при значительной разности температур между катализатором (800—900° С) и поступающим газом возможны, если сильно экзотермическая реакция протекает в диффузионной области. В диффузионной области при условии, что тепловые потери отсутствуют, температура первых по ходу газов слоев катализатора, когда степень протекания реакции мала, определяется уравнением [15]

$$T - T_0 = \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}(T^* - T_0),$$

где T — температура катализатора, T_0 — начальная температура исходной смеси, T^* — теоретическая температура реакции, т. е. та температура, которую имели бы отходящие газы при протекании реакции до конца без обмена теплом с окружающей средой (остальные обозначения объяснены выше). Можно показать, что если слой катализатора достаточен, чтобы обеспечить завершение реакции, то температура последних слоев катализатора будет равна T^*. В общем случае температура катализатора в произвольном сечении, при условии, что отсутствуют тепловые потери и тепло не передается по слою катализатора, определяется уравнением

$$T = T_0 + (T^* - T_0) + \frac{C}{C_0}(T^* - T_0)\left[\left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} - 1\right].$$

Таким образом, при $\frac{D}{a} > 1$ между первыми и последними по ходу газа слоями катализатора возможно существование разности температур, величина которой зависит от отношения $\frac{D}{a}$, теплопроводности катализатора по слою и степени протекания реакции. Температура отходящих

газов, очевидно, определяется степенью протекания реакции, поэтому при полном протекании реакции она равна T^*, при малых степенях превращения она значительно ниже T^* и T.

В табл. 4 представлена рассчитанная нами теоретическая температура реакции для процесса окисления аммиака при условии, что начальная температура газов 0° C. Реакция окисления аммиака суммарно выражается двумя стехиометрическими уравнениями

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O; \quad \Delta H_{291} = -216\,406 \text{ кал.} \qquad (13)$$
$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O; \quad \Delta H_{291} = -302\,806 \text{ кал.} \qquad (14)$$

Тепловой эффект реакций (13) и (14) вычислен согласно данным Быховского и Россини [16]. Для расчета теоретической температуры реакции мы воспользовались данными Тэйлора [18] и Брайанта [19] относительно теплосодержания N_2, O_2, H_2O, NH_3 и NO при различных температурах.

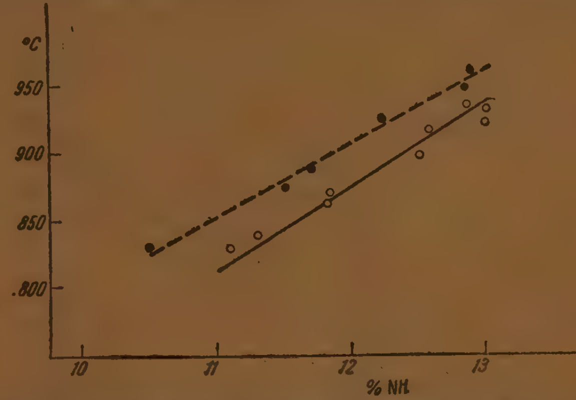


Рис. 3. Зависимость температуры платиновых сеток от содержания NH_3 в смеси. Начальная температура газовой смеси 0° C. Скорость газовой смеси 2000 л/час см². ● — температура первых по ходу газовой смеси сеток. ○ — температура последних по ходу газовой смеси сеток; ▬ теоретическая температура реакции.

Таблица 4

Теоретическая температура реакции окисления аммиака в °C, при начальной температуре воздушно-аммиачной смеси 0° C

Объемный % NH_3 в смеси	При окислении образуется:				
	82% NO, 18% N_2	90% NO, 10% N_2	96% NO, 4% N_2	96% NO, 4% N_2. Смесь содержит 26% O_2	82% NO, 18% N_2. Смесь содержит 3% по объему H_2O
1	83,4°	—	—	—	—
	745,7°	725,4°	709,9°	707,5°	741,4°
11	811,7°	789,4°	772,2°	769,7°	807,4°
12	875,2°	851,3°	833,1°	830,5°	871,0°
13	937,7°	—	—	—	—

Расчет по значениям теплоемкостей показывает, что повышение начальной температуры воздушно-аммиачной смеси, содержащей 10—12% NH_3,

на Δt° приводит к повышению теоретической температуры реакции на 0,83 Δt°.

Измеряемая на опыте температура сеток может отличаться от теоретически ожидаемой в предположении диффузионной кинетики вследствие потери тепла сетками излучением и теплоотдачи к более холодным частям реакционной трубки. Расчет показывает [17], что при скорости воздушно-аммиачной смеси 2000 л/час см² понижение температуры слоя катализатора, состоящего из 8 сеток, вследствие потерь тепла не должно превышать 15—20° С.

На рис. 3 представлены измерения температуры первой и последней из 8 платиновых сеток при скорости газов 2000 л/час см². Непосредственно измеренные величины, относящиеся к температуре исходной смеси 25° С (см. сообщение 1, табл. 7), были пересчитаны на начальную температуру смеси 0° С. Согласно измерениям, при этой скорости газов между первой и последней (по ходу газов) сетками имеется перепад температуры в 30° С, причем температура последней сетки совпадает с теоретической температурой реакции, вычисленной в предположении, что на сетках обра-

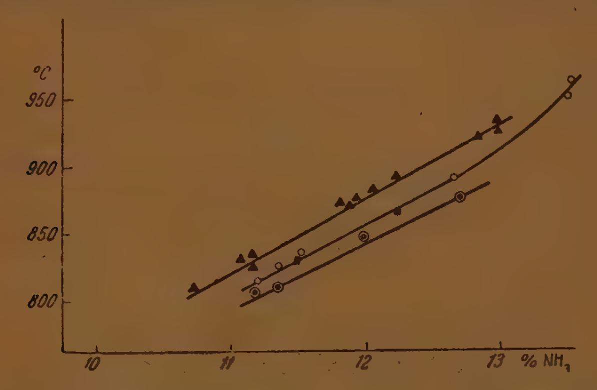


Рис. 4. Зависимость температуры сеток от содержания NH_3 в газовой смеси. Начальная температура газовой смеси 0° С. Скорость газовой смеси 560 л/час см². ▲ — платиновые сетки; ■ — одна платиновая сетка; ○ — сетки из платинородиевого сплава; ⊙ — сетки из платинородиевого сплава (газовая смесь обогащена кислородом).

зуется 82% NO и 18% N_2*. Наши данные согласуются с результатами, которые ранее получил Бубен [15], определяя температуру платиновой проволоки при протекании реакции окисления аммиака измерением омического сопротивления проволоки.

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что если реакция окисления аммиака протекает в диффузионной области, то температура сеток должна зависеть от процентного содержания аммиака в смеси и от степени протекания реакции образования азота. Как видно на рис. 3 и 4, в интервале концентрации аммиака в смеси 11—13% температура платиновых сеток повышается в среднем на 55° при увеличении содержания аммиака на один процент (согласно данным табл. 4 повышение температуры должно составлять 63—66°). Температура платиновых сеток при окислении NH_3 в условиях, когда от всего количества прореагировавшего аммиака образуется 18% азота, в соответствии с расчетом, на 35—40° выше температуры сеток из платинородиевого сплава при окислении воздушно-аммиачных смесей, обогащенных кислородом, где, как мы ранее видели, предельный

* Ранее было показано, что предельный выход NO на платине в этих условиях равен 82%.

выход NO достигает 96% (рис. 1). Температура сеток из платинородиевого сплава резко увеличивается при содержании NH_3 в смеси выше 12,7%, благодаря тому, что увеличивается степень образования азота (см. сообщение 1, табл. 11).

Выводы

Показано, что кинетика реакции контактного окисления аммиака на платине и платинородиевом сплаве в условиях, близких к условиям промышленного осуществления процесса, имеет диффузионный характер, т. е. стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия аммиака к поверхности сеток. Этот вывод обосновывается близким совпадением рассчитанной скорости диффузии (на основании аналогии с теплопередачей) и наблюденной скорости реакции, характером теплового режима сеток, практической независимостью скорости реакции от температуры и зависимостью ее от линейной скорости газовой смеси.

Предложена формула, дающая долю прореагировавшего аммиака в зависимости от скорости газовой смеси, геометрических характеристик сеток и их числа (см. уравнение (12)). По этой формуле может быть вычислено необходимое время контакта; оно не зависит от содержания аммиака в исходной смеси. Изменение температуры сеток и содержания кислорода в газовой смеси мало сказывается на общем количестве реагирующего аммиака. Однако температура сеток и отношение концентраций кислорода и аммиака существенно влияют на соотношение скоростей основной реакции (образование NO) и побочной реакции (образование N_2).

Температура сеток при больших скоростях газовой смеси близка к температуре, соответствующей завершению реакции, независимо от фактической степени ее протекания.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики

Поступила
25. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Апельбаум и М. Темкин, Журн. физич. хим., 22, 189, 1948.
2. Марголис и Смирнова, Окисление аммиака кислородом в присутствии нитрозных газов. Отчет ГИАП 1932 г.
3. Gmelin's Handbuch anorg. Chem., Stickstoff, Tl. 3., S. 805, 1936.
4. M. Bodenstein, Z. phys. Chem. 100, 87, 1922.
5. W. Lorisch, Forschungsarb. VDI. 322, 46, 1929.
6. Я. Рубинштейн и Авалиани, Сборн. «Исследование процессов регулирования теплопередачи и обратного охлаждения», ОНТИ НКТП, стр. 82, 1938.
7. Я. Рубинштейн, там же, стр. 31
8. В. Мак Адамс, Теплопередача ОНТИ, стр. 262, 1935.
9. H. Reiher, Forschungsarb. VDI. 269, 20, 1925.
10. E. Wintergerst, Ann. Physik 4, 323, 1930.
11. Я. Забежинский, Журн. физич. хим. 17, 32, 1943.
12. D. Hurt, Ind. Eng. Chem. 35, 522, 1943.
13. Ф. Вайнштейн и М. Поляков, Журн. физ. хим., 15, 164, 1941.
14 Д. Франк-Каменецкий, Журн. техн. физ. 9, 1457, 1939; Успехи химии 7, 1277, 1938.
15. Н. Бубен, Диссертация, Институт хим. физ., 1941.
16. F. Bichowsky a. F. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, New York, 1936.
17. Л. Апельбаум, Диссертация, Институт им. Карпова, 1946.
18. G. Taylor, Ind. Eng. Chem. 26, 470, 1934.
19. W. Bryant, Ind. Eng. Chem. 25, 820, 1933.

КИНЕТИКА ГАЗОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ

Г. М. Панченков

В современной технике широко используется проведение реакций в струе газа, проходящей через реактор, который может быть или пустым, играя роль только области, где поддерживается постоянная температура, или же заполненным слоем зерненого катализатора. Поэтому и лабораторные опыты по изучению кинетики некоторых важных технических реакций проводятся также в потоке. Кинетические уравнения процессов, вследствие того что этого типа реакции обычно проводятся при постоянном давлении, должны отличаться от обычных кинетических уравнений формальной кинетики, которые выведены для условия постоянного объема.

Ниже мы покажем, что кинетические уравнения, как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций любых порядков, проводимых в потоке, легко вывести одним общим приемом, близким к классическому приему нахождения кинетических уравнений для реакций, проводимых в статических условиях.

Предположим, что протекает химическая реакция, которую в общем виде можно записать:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_n A_n = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_n' A_n'. \tag{1}$$

Пусть эта реакция осуществляется путем пропускания исходных веществ в газовом состоянии через нагретую трубку или пустую или заполненную слоем зерненого катализатора. Так как реакция проводится при постоянном давлении, то концентрация каждого из реагирующих веществ будет функцией скорости реакции w и объема v, т. е. для вещества A_1:

$$C_{A_1} = f(w, v). \tag{2}$$

Поэтому

$$dC_{A_1} = \left(\frac{\partial C_{A_1}}{dw}\right)_v dw + \left(\frac{\partial C_{A_1}}{dv}\right)_w dv. \tag{3}$$

Кроме того, концентрацию реагирующего вещества можно определить как

$$C_{A_1} = \frac{n_0'(1-x)}{v}, \tag{4}$$

где n_0' — число граммолекул первого газа, поступающее в единицу времени в начало реакционной зоны, а $n_0'(1-x)$ и v — число граммолекул и объем первого газа, проходящие в единицу времени через сечение трубки на любом заданном расстоянии от начала реакционной зоны.

Из равенства (4) находим:

$$dC_A = -\frac{n_0'}{v}dx - \frac{n_0'(1-x)}{v^2}dv. \tag{5}$$

Но

$$x=f(w).$$

Поэтому (5) можно записать в форме:

$$dC_{A_1}=-\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dw}dw-\frac{n_0'(1-x)}{v^2}dv. \qquad (6)$$

Приравнивая (3) и (6) и пользуясь свойством полных дифференциалов, находим:

$$\left(\frac{\partial C_{A_1}}{dw}\right)_v=-\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dw}.$$

Вводя новую переменную — время t, найдем:

$$\left(\frac{\partial C_{A_1}}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial w}\right)_v=-\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dt}\frac{dt}{dx}$$

или

$$-\left(\frac{\partial C_{A_1}}{\partial t}\right)_v=\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dt}. \qquad (7)$$

В случае реакции в потоке удобнее пользоваться в качестве переменной не временем, а путем, проходимым газом в реакционной зоне l. Вводя эту переменную, равенство (7) можно переписать следующим образом:

$$-\left(\frac{\partial C_{A_1}}{\partial t}\right)_v=\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dl}\frac{dl}{dt} \qquad (8)$$

Величины $\frac{dl}{dt}$ — изменение пути, проходимого газом со временем, есть линейная скорость газа $\vec{v}$, т. е.:

$$\frac{dl}{dt}=\vec{v}. \qquad (9)$$

Зная объем газа, проходящего в единицу времени через заданное сечение ρ, легко определить его линейную скорость:

$$\frac{dl}{dt}=\vec{v}=\frac{v}{\rho}. \qquad (10)$$

Подставляя (10) в (8), найдем, что:

$$-\left(\frac{\partial C_{A_1}}{dt}\right)_v=\frac{n_0'}{v}\frac{dx}{dl}\frac{v}{\rho}=\frac{n_0'\,dx}{\rho dl}. \qquad (11)$$

На основании основного постулата химической кинетики дифференциальное уравнение скорости необратимой гомогенной газовой реакции любого порядка, проводимой в потоке, запишется следующим образом:

$$\frac{n_0'\,dx}{\rho dl}=kC_{A_1}^{\nu_1}C_{A_2}^{\nu_2}\ldots C_{A_n}^{\nu_n}. \qquad (12)$$

В случае обратимой гомогенной газовой реакции уравнение будет иметь вид:

$$\frac{n_0'\,dx}{\rho dl}=k_1C_{A_1}^{\nu_1}C_{A_2}^{\nu_2}\ldots C_{A_n}^{\nu_n}-k_2C_{A_1'}^{\nu_1'}C_{A_2'}^{\nu_2'}C_{A_n'}^{\nu_n'} \qquad (13)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции. В случае гетерогенной реакции для кинетической области ее протекания, как известно, количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора прямо пропорционально поверхности, занятой реагирующими веществами на единицо площади поверхности, т. е.:

$$\frac{dx}{Sdt} = k' \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \ldots \sigma_{A_n}^{\nu_n}, \tag{14}$$

где S — площадь катализатора, σ_{A_i} — поверхность, занятая реагирующим веществом на единице площади катализатора, ν_i — стехиометрический коэффициент, k' — константа скорости реакции.

Из равенства (8) вытекает, что количество вещества, реагирующего в единицу времени, будет:

$$-v \left(\frac{\partial C_{A_1}}{dt} \right)_v = \frac{n'_0\, dx}{dl} \frac{dl}{dt}. \tag{15}$$

Площадь катализатора на единицу длины слоя по направлению потока обозначим S_0, тогда площадь, проходимая газом в единицу времени, будет:

$$S = S_0 \frac{dl}{dt}. \tag{16}$$

Следовательно, для того чтобы найти количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора, надо равенство (15) разделить на (16), т. е.

$$\frac{n'_0\, dx}{dl} \frac{dl}{dt} \frac{dt}{S_0 dl} = \frac{n'_0\, dx}{S_0 dl}. \tag{17}$$

Сопоставляя (17) с (14), находим, что:

$$\frac{n'_0\, dx}{S_0 dl} = k' \sigma_{A_1}^{\nu_2} \sigma_{A_2}^{\nu_3} \ldots \sigma_{A_n}^{\nu_n}. \tag{18}$$

Так как величина S_0 для заданных условий опыта постоянная, то ее можно ввести в константу и уравнение (18) записать в форме:

$$n'_0 \frac{dx}{dl} = k \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \ldots \sigma_{A_n}^{\nu_n}, \tag{19}$$

где $k = k' S_0$.

При таком способе рассмотрения кинетики процесса для нахождения константы скорости экспериментально надо определить количество прореагировавшего вещества на выходе из реакционной зоны при различных исходных скоростях исходной смеси газов, что обычно осуществляется довольно просто.

Ниже будут рассмотрены расчеты констант скоростей наиболее типичных гомогенных и гетерогенных реакций, проводимых в потоке.

Гомогенные газовые реакции

Считая газ идеальным, найдем, что объем газа, проходящий в единицу времени через трубку заданного сечения на произвольном расстоянии от начала реакционной зоны, будет:

$$v = \frac{\Sigma_n RT}{P}. \tag{20}$$

Для реакции, которая в самой общей форме записывается уравнением (1):

$$\Sigma_n = n_0' + n_0'' + \cdots + n_0^n - \beta n_0' x,$$

где $\beta = \frac{1}{\nu_1}(\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_n - \nu_1' - \nu_2' - \cdots - \nu_n')$.

Поэтому

$$v = \frac{(n_0' + n_0'' + \cdots + n_0^n - \beta n_0' x)\, RT}{P}, \qquad (21)$$

а следовательно:

$$C_{A_1} = \frac{n_0'(1-x)\,P}{(n_0' + n_0'' + \cdots + n_0^n - \beta n_0' x)\, RT}. \qquad (22)$$

1. Необратимая реакция первого порядка: $A \to \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$.

В этом случае уравнение (12) с учетом равенства (22) приобретает вид

$$\frac{n_0 dx}{\rho dl} = k \frac{(1-x)\,P}{(1-\beta x)\,RT}. \qquad (23)$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим, что:

$$k = n_0 \frac{RT}{Pv_r}\left[(\beta - 1)\ln(1-x) + \beta x\right], \qquad (24)$$

где $v_r = \rho l$ — объем реакционного пространства (так как ρ — площадь поперечного сечения трубки, а l — длина реакционной зоны).

Для реакции $A \to A_1$, так как $\beta = 0$, уравнение (24) запишется:

$$k = n_0 \frac{RT}{Pv_r} \ln \frac{1}{1-x}. \qquad (25)$$

2. Необратимая реакция второго порядка: $A + B \to C + D$

В этом случае уравнение (12) с учетом равенства (22) имеет вид:

$$\frac{dx}{dl} = k\rho \frac{P^2}{R^2T^2} \frac{(1-x)(n_0'' - n_0' x)}{(n_0' + n_0'')^2}. \qquad (26)$$

После разделения переменных и интегрирования находим:

$$k = \frac{(n_0' + n_0'')^2}{n_0' - n_0''} \frac{R^2T^2}{v_r P^2} \ln \frac{n_0''(1-x)}{n_0'' - n_0' x}. \qquad (27)$$

Для случая, когда исходные концентрации обоих веществ одинаковы, уравнение (12) с учетом равенства (22) после интегрирования дает:

$$k = 4n_0 \frac{R^2T^2}{v_r P^2} \frac{x}{1-x}. \qquad (28)$$

3. Обратимая мономолекулярная реакция: $A_1 \rightleftarrows A_2$

Обратимую реакцию формально можно рассматривать так же, как и необратимую, считая, что реагирует не все исходное число граммолекул n_0, а разность между исходным числом и тем, которое остается не прореагировавшим к моменту равновесия n_∞'. В этом случае уравнение (12) с учетом равенства (22) приобретает вид:

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{(1 - n_\infty - x)\,P}{n_0 RT}, \qquad (29)$$

где $n_\infty = \frac{n_\infty'}{n_0}$.

После интегрирования получаем:

$$k=n_0\frac{RT}{P\varrho_r}\ln\frac{1-n_\infty}{1-n_\infty-\alpha}. \tag{30}$$

В этом равенстве $k=k_1+k_2$, где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции.

4. Обратимая бимолекулярная реакция: $A+B\rightleftarrows C+D$

В этом случае уравнение (13) с учетом равенства (22) при условии, что в начальный момент времени имеются на лицо только вещества A и B, приобретает вид:

$$\frac{dx}{\rho dl}=k_1\frac{P^2}{R^2T^2}\frac{(1-x)(n_0''-n_0'x)}{(n_0'+n_0'')^2}-k_2\frac{P^2}{R^2T^2}\frac{n_0'x^2}{(n_0'+n_0'')^2}. \tag{31}$$

После интегрирования находим:

$$k_1-k_2=(n_0'+n_0'')^2\frac{R^2T^2}{P^2\varrho_r(m_1-m_2)}\ln\frac{m_2(m_1-x)}{m_1(m_2-x)}, \tag{32}$$

где

$$m_{1,2}=\frac{n_0'-n_0''\pm\sqrt{(n_0'-n_0''^2)-4n_0'n_0''(1-k)}}{2n_0'(1-k)}$$

и $k=\frac{k_2}{k_1}$ — константа равновесия.

Гетерогенные газовые реакции

Сначала рассмотрим реакции, когда реагирует один газ. Пусть реакция в общем виде записывается следующим образом:

$$A\rightarrow\nu_1A_1+\nu_2A_2+\cdots+\nu_nA_n.$$

Общее уравнение кинетики процесса в этом случае, согласно уравнению (19), запишется следующим образом:

$$n_0\frac{dx}{dl}=k\sigma_A. \tag{33}$$

Это уравнение аналогично уравнению, полученному другим путем А. А. Баландиным [1].

Рассмотрим сначала случаи, когда продукты реакции не тормозят процесса.

1. Если адсорбция реагирующего газа слабая, то, как известно:

$$\sigma_A=bP_A. \tag{34}$$

Выражая парциальное давление, согласно закону Дальтона, через числа граммолекул и общее давление P, найдем, что

$$\sigma_A=b\frac{1-x}{1+\beta x}P, \tag{35}$$

где $\beta=\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_n-1$.

Подставляя (35) в (33) и интегрируя, найдем, что:

$$k = \frac{n_0}{bPl}\left[-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x\right]. \tag{36}$$

2. Если реагирующий газ адсорбируется умеренно, то:

$$\sigma_A = \frac{bP_A}{1+bP_A}. \tag{37}$$

Поступая так, как это описано в предыдущем случае, найдем, что:

$$\frac{dx}{dl} = k\,\frac{bP}{n_0}\,\frac{1-x}{1+bP+(\beta-bP)\,x}. \tag{38}$$

Интегрируя, находим:

$$k = \frac{n_0}{bPl}\left[-(1+\beta)\ln(1-x) - (\beta-bP)\,x\right]. \tag{39}$$

3. Если адсорбция реагирующего газа сильная, то

$$\sigma_A = 1$$

и, следовательно, уравнение (33) приобретает вид:

$$\frac{dx}{dl} = \frac{k}{n_0}. \tag{40}$$

После интегрирования находим:

$$k = \frac{n_0}{l}\,x. \tag{41}$$

Рассмотрим основные случаи, когда реагирует один газ и один из продуктов реакции тормозит процесс. В этом случае основное кинетическое уравнение сохраняет свою форму (33).

4. Если адсорбция реагирующего газа слабая, а продукта реакции умеренная, то, как известно:

$$\sigma_A = \frac{bP_A}{1+b'P_{A_i}}. \tag{42}$$

Выражая парциальное давление через общее давление P и числа граммолекул, найдем, что:

$$\sigma_A = bP\,\frac{1-x}{1+(\beta+b'P\nu_i)\,x}. \tag{43}$$

Подставляя (43) в (33), найдем, что:

$$\frac{dx}{dl} = k\,\frac{bP}{n_0}\cdot\frac{1-x}{1+(\beta+b'P\nu_i)\,x}. \tag{44}$$

После интегрирования находим:

$$k = \frac{n_0}{bPl}\left[-(1+\beta+b'P\nu_i)\ln(1-x) - (\beta+b'P\nu_i)\,x\right]. \tag{45}$$

5. Если реагирующий газ адсорбируется слабо, а продукт сильно, то, как известно:

$$\sigma_A = \frac{bP_A}{b'P_{A_i}}. \tag{46}$$

Поступая так же, как описано в предыдущем случае, найдем, что:

$$\frac{dx}{dl}=k\frac{b}{n_0 b' \nu_i}\frac{1-x}{x}. \qquad (47)$$

И после интегрирования получаем, что

$$k=n_0\frac{b'\nu_i}{bl}[-\ln(1-x)-x]. \qquad (48)$$

6. Если реагирующий газ и продукт реакции адсорбируются сильно, то

$$\sigma_A=\frac{bP_A}{bP_A+b'P_{A_i}}. \qquad (49)$$

Дифференциальное уравнение скорости в этом случае имеет вид:

$$\frac{dx}{dl}=\frac{kb}{n_0}\frac{1-x}{b+(b'\nu_i-b)x}. \qquad (50)$$

После интегрирования найдем:

$$k=\frac{n_0}{bl}[-b'\nu_i\ln(1-x)-(b'\nu_i-b)x]. \qquad (51)$$

Дифференциальные уравнения для всех шести рассмотренных случаев решаются путем разделения переменных без каких бы то ни было сложных подстановок.

Так же просто решаются уравнения и для более сложных реакций, когда реагируют несколько веществ.

7. Для примера рассмотрим реакцию: $A+B\to C$ при условии, что адсорбция реагирующих газов слабая и продукт реакции не тормозит процесса.

В этом случае общее уравнение скорости реакции запишется следующим образом:

$$n_0'\frac{dx}{dl}=k\sigma_A\cdot\sigma_B. \qquad (52)$$

Поверхности, занятые реагирующими газами, будут:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_A&=bP_A,\\ \sigma_B&=b'P_B.\end{aligned}\right\} \qquad (53)$$

Дифференциальное уравнение скорости процесса имеет вид:

$$\frac{dx}{dl}=kb_1b_2\frac{(1-x)(n_0''-n_0'x)}{[n_0'(1-x)+n_0'']^2}, \qquad (54)$$

где n_0' и n_0'' — исходные числа граммолекул веществ A и B, а x, так же как и во всех остальных рассмотренных случаях, — количество прореагировавшего вещества A по отношению к его исходному количеству n_0'. Интегрирование этого уравнения дает:

$$k=\frac{1}{b_1b_2l}\left[\frac{n_0'^2}{n_0''-n_0'}\ln(n_0''-n_0'x)-\frac{n_0''^2}{n_0''-n_0'}\ln(1-x)+n_0'x\right]. \qquad (55)$$

Приведенных примеров достаточно для того, чтобы показать, насколько просто на основании общего метода, изложенного в начале статьи, решаются задачи нахождения дифференциальных уравнений скоростей

как гомогенных, так и гетерогенных газовых реакций, проводимых в потоке, и их интегрирования, с целью нахождения констант скоростей.

Выводы

1. Дан общий метод составления дифференциальных уравнений скоростей реакций, проводимых в потоке, как гомогенных, так и гетерогенных, для кинетической области их протекания.

2. На примерах, записанных в общем виде, показано составление дифференциальных уравнений скоростей реакций и их интегрирование с целью нахождения констант скоростей.

Нефтяной институт
им. акад. Губкина
Москва

Поступила
26. V. 1947.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 153, 1942.

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Т. Ваграмян

Для выяснения механизма электролитического выделения металлов и регулирования катодного процесса во время электролиза весьма важно точно установить зависимость между величиной поляризации и плотностью тока. Однако при снятии поляризационных кривых обычным методом не получается однозначных результатов [1]. Экспериментальные данные различных авторов отличаются не только по абсолютным значениям, но и по характеру изменения хода кривой. Еще в очень ранних работах [2] предлагалось, что причина этого расхождения находится в неточном учете плотности тока. Однако в течение ряда лет при измерении величины поляризации этому обстоятельству не уделялось достаточного внимания. В работах последних лет [1] экспериментально было показано, что невоспроизводимость результатов при снятии кривых поляризации обусловлена неправильным учетом плотности тока. В связи с этим снова в центре внимания исследователей встает вопрос о точных методах снятия поляризационных кривых.

Трудность учета истинной плотности тока, а следовательно, и снятие кривых поляризации в основном связаны:

а) с неоднородностью поверхности катода, что вызывает неравномерное распределение тока;

б) при электролизе из-за выделения металла увеличивается поверхность катода, вследствие чего истинная плотность тока непрерывно меняется.

Чтобы обойти эту трудность при снятии поляризационных кривых, были предложены различные методы: например, Гекстра [3], видя главную причину невоспроизводимости кривых поляризации в нечистоте поверхности электрода, по аналогии с ртутным капельным катодом, предлагает непрерывно соскабливать поверхность электрода с целью получения постоянно чистой поверхности. Несмотря на интересные результаты, полученные этим методом, он все же имеет следующие недостатки: как было показано в работах Горбуновой и Ваграмяна [4], при соскабливании катода выделение металла происходит только на соскобленных «активных» местах катода и при низких потенциалах, поэтому неясно, как учитывать истинную плотность тока в случае опыта Гекстра. Воспроизводимость же результатов объясняется тем, что соскабливаются всегда равные участки катода. Кроме того, кривые, полученные этим методом, должны отличаться от обычных, так как при их снятии непрерывно нарушается структура растущих кристаллов.

Ройтер, Юза и Полуян [5] считают, что основная причина искажения результатов — изменение поверхности электрода во время электролиза. Необходимо отметить, что на приведенных ими кривых зависимости поляризации от времени имеется максимум, что весьма характерно для отравленного пассивного электрода. Они считают, что на основании этих кривых можно определить емкость электрода, а следовательно, и его истинную поверхность и отсюда строить обычную кривую зависимости величины поляризации от плотности тока. Поверхность, определяемая таким образом, является суммой как растущих, так и не растущих поверхностей. Поэтому нам кажется, что полученные таким образом кривые поляризации неточны.

Для более точного снятия кривых поляризации О. Есин и его сотрудники [6] предлагают во избежание изменения растущих поверхностей электрода проводить изменения на ртутном катоде. В данном случае он исходит из предположения, что поверхность ртути совершенно однородна, т. е. отсутствуют особые активные места, что имеет место для твердого металлического катода. Однако кривые поляризации, полученные на ртутном катоде, едва ли можно распространить на случай выделения твердого металла на одноименном катоде. Хорошо известно, что ртуть в ряде случаев является деполяризатором, поэтому такой метод может иметь ограниченное применение. В предыдущих работах [2] нами был предложен метод снятия кривых поляризации на монокристалле. Однако в ряде случаев получить монокристаллы почти невозможно, что ограничивает использование этого метода. Имеется еще ряд методов снятия относительно точных поляризационных кривых, которые обсуждать в данной статье нецелесообразно.

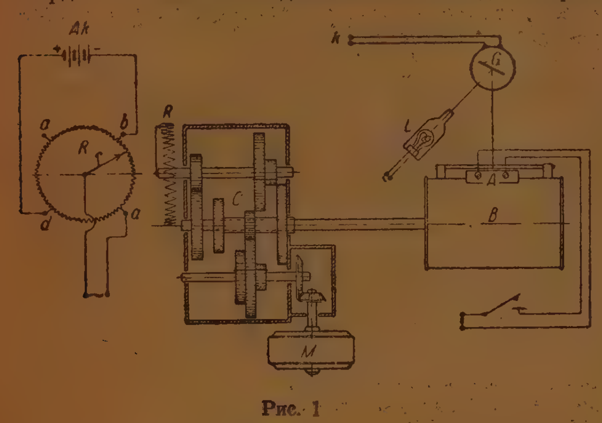


Рис. 1

Исходя из вышеизложенного, мы ставили целью разработать такую методику, которая дала бы возможность очень быстро (в течение короткого промежутка времени) снять кривые поляризации. Благодаря этому, с одной стороны, можно пренебречь изменениями поверхности электрода в течение электролиза и, с другой стороны, можно применять высокую плотность тока, избегая при этом концентрационной поляризации. Применение даже сравнительно высоких плотностей тока дает возможность равномерно покрыть электрод слоями свежеосаждающегося металла, что облегчает определение истинной плотности тока *.

Схематический чертеж прибора, построенного для этой цели, представлен на рис. 1. Принцип этого прибора заключается в следующем: ток из аккумуляторов *Ak* подается к проволоке, которая намотана на кольцеобразный стержень *R* (потенциометрическая проволока). Отвод тока осуществляется, с одной стороны, при помощи вращающегося плотно прижатого латунного стержня *r*, с другой стороны, проволокой *a*. Круговое вращение стержня *r* осуществляется при помощи мотора *M* через ряд зубчатых колес *C* (коробка распределения скоростей), что дает возможность менять скорость вращения. При вращении стержня *r* напряжение на клеммах ячейки меняется линейно ** от нуля до максимального значения, после чего падает снова до нуля и затем ход кривой повторяется с обратным знаком, что дает возможность снять анодную и катодную поляризационную кривую.

При переключении проволоки от *a* к *b* напряжение будет меняться также линейно, но в этом случае можно снять только либо анодную, либо катодную поляризацию.

---

* Как показал опыт с растущим монокристаллом серебра, поляризация зависит от общей растущей поверхности электрода.

** Для получения полулогарифмического хода кривой необходимо сопротивление реостата наматывать не равномерно, а по логарифмическому закону.

Поляризационная кривая автоматически регистрируется на фотопленке. Для того чтобы иметь одинаковую скорость вращения, ось фотографического аппарата соединяется с осью вращающегося стержня, что дает возможность при изменении силы тока, проходящего через электрическую ячейку, одновременно записывать потенциал испытуемого электрода. Потенциал измеряется при помощи высокочувствительного короткопериодного гальванометра с собственной частотой 200 Гц, отклонение которого регистрируется на фотопленке через щель A. Таким образом, при проявлении фотобумаги получаем график, изображающий зависимость поляризации от плотности тока (рис. 2).

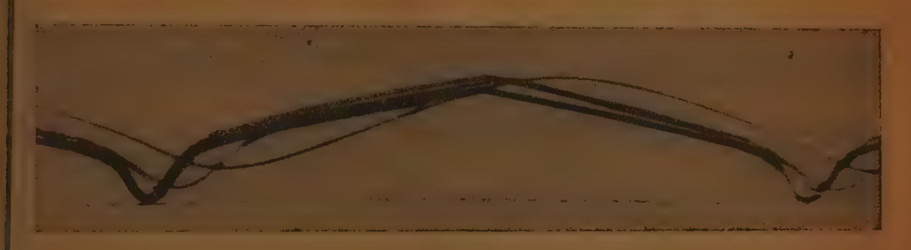


Рис. 2

Как было сказано выше, при быстром снятии кривых поляризации величина концентрационной поляризации уменьшается. Начиная с некоторой скорости, значение поляризации становится так мало, что им можно пренебречь. Однако слишком быстрое снятие кривых поляризации также нежелательно, так как часть тока при этом расходуется на заряжение электрода [7], т. е. на повышение потенциала двойного слоя, и он становится значительным по сравнению с током, расходуемым на разряд ионов металла. Поэтому следует снимать кривые при некоторых средних скоростях, которые очень легко определяются. Так, на рис. 2 приведен ряд кривых, снятых с различными скоростями при токе $I_{макс.} = 2$ mA; поверхность электрода $S = 0{,}5$ см^2 в $2N$ растворе $ZnSO_4$. Кривая *1* со скоростью 30 сек.*, *2*—4,5 сек.; *3*—1,5 сек., *4*—0,5 сек. и *5*—0,15 сек. Кривые *1*, *2* и *3* почти совпадают, в то время как кривые *4* и *5* дают отклонение.

Как известно из литературы [*8*], сопротивление электрода в растворе электролита при поляризации переменным током можно рассматривать как комплексное сопротивление, состоящие из омического и емкостного, при этом ток и напряжение по фазе не совпадают. Получается некоторый сдвиг фаз, причем ток опережает напряжение на некоторый угол φ, лежащий между нулем и $\frac{\pi}{2}$.

Емкость электрода можно определить по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{RC\omega},$$

где δ — угол потери и равен $90° - \varphi$. Определяя значение R из кривой поляризации, можно легко вычислить при заданной частоте емкость данного электрода.

Так, при частоте 4 Гц емкость нашего электрода составляет приблизительно 3000 μF **.

Из приведенных кривых видно, что при снятии кривых поляризации со скоростью меньше 1,5 сек. током заряжения практически можно пренебречь.

---

* Указанное время относится к продолжительности снятия всей кривой, начиная от нуля до его максимального значения.

** Вопрос о емкости данного электрода будет обсуждаться в другой статье.

На рис. 3 приведены кривые поляризации, снятые со скоростью 4,5 сек. Кривая *I* — при очищенных электродах из раствора 2 *N* $ZnSO_4$ и кривая *2* с добавками 0,2% декстрина. Как видно из кривых, полученных в чистых электролитах, зависимость между величиной поляризации и плотностью тока прямолинейная, и при значениях 2 mA/cm² величина поляризации составляет 10 — 11 m*N* *. При сравнении этих данных с данными, полученными другими авторами, в частности Гекстра, увидим, что при одинаковых значениях плотности тока значение поляризации, полученной по этому методу, очень невелико, так как величина концентрационной поляризации резко снижена. При добавке декстрина в электролит величина поляризации резко увеличивается (кривая *II*). Зависимость между величиной поляризации и логарифмом плотности тока выражается в этом случае прямыми, что и естественно было ожидать. При этом кривые поляризации хорошо воспроизводимы.

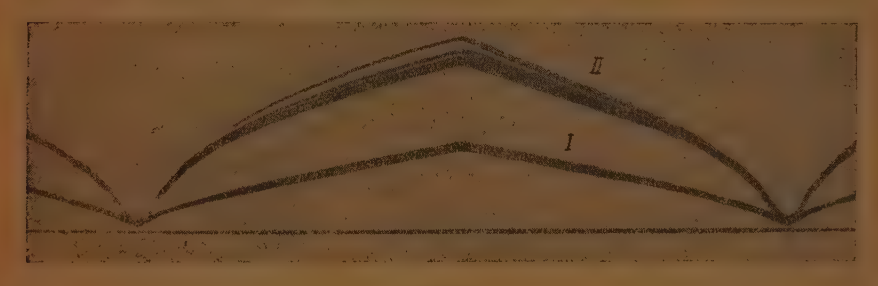


Рис. 3

Резюмируя изложенное, можно считать, что преимущество данного метода заключается в следующем: наряду с устранением изменения поверхности электрода во время электролиза резко снижается значение величины концентрационной поляризации, что дает возможность снимать кривые в большом интервале плотностей тока без дополнительных осложнений и введения новых факторов в естественных условиях электролиза. Кроме того, снятие кривых поляризации происходит со значительной экономией времени. Можно полагать, что разработанный метод может быть применен при исследовании химической поляризации.

Выражаю глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за интерес и содействие при выполнении этой работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ваграмян, ДАН 22, 343, 1939. Труды Второй конференции по коррозии металлов 1940 г. Журн. физ. хим. 13, 311, 1939.
2. Aten a. Boerlage, Rec. Trav. chim., 39, 720, 1920. E. B. Kosa, W. V. Snab a. A. S. Daniel, Bul. Bur. of Stand., 9, 209—282, 1912.
3. Hoekstras, Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6, 17, 1934; Rec. Trav. chim. 50, 339, 1931.
4. К. Горбунов и А. Ваграмян, ДАН 3, 1, 1934.
5. Ройтер, Юза и Полуян, Журн. физ. хим. 13, 605, 1939.
6. О. Есин, Журн. физ. хим. 17, 159, 1943.
7. М. Дол, Основы электрохимии, 1937.
8. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим. 14, 386, 1940;
Долин, Эршлер, Фрумкин, Журн. физ. хим. 14, 907, 1940.

* Мы не могли на одной кривой нанести данные других авторов из-за резкого отличия их значений.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Н. Д. Томашов и М. А. Тимонова

Водные растворы этиленгликоля нашли широкое применение в качестве антифризов, т. е. незамерзающих жидкостей для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

В связи с заметной коррозионной активностью водных растворов этиленгликоля в отношении конструкционных металлов, и в первую очередь в отношении железа, этот вопрос в последние годы явился объектом исследования ряда авторов. В результате этих исследований был найден ингибитор, сильно снижающий скорость коррозии важнейших металлических сплавов (легкие алюминиевые сплавы, медь, железо) в этиленгликолевом антифризе. Вопросы о механизме коррозионного разрушения металлов в этих средах и основных факторах коррозионного процесса в этих условиях оставались до последнего времени не решенными.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что, несмотря на сравнительно небольшую электропроводность растворов этиленгликоля, модели локальных элементов могут в них функционировать достаточно эффективно. Мы установили также, что большинство металлов (за исключением Mg) корродируют в растворах этиленгликоля с кислородной деполяризацией. По своим электродным потенциалам металлы в растворах этиленгликоля располагаются в ряд, имеющий несомненную аналогию с их коррозионной устойчивостью.

Все эти факторы заставляют полагать, что коррозия металлов в растворах этиленгликоля протекает по электрохимическому механизму с кислородной катодной деполяризацией.

Количественная характеристика коррозионного процесса, в частности оценка основных коррозионных факторов катодного процесса, анодного процесса и омического сопротивления, как известно, могут быть сделаны на основе анализа поляризационных кривых. В настоящем исследовании мы на основании анализа полученных экспериментально анодных и катодных поляризационных кривых для Cu, Fe, Al пытаемся вывести заключение о механизме и соотношении контролирующих факторов при коррозии металлов в водных растворах этиленгликоля.

Методика измерений

Электрическая схема позволяла проводить как катодную, так и анодную поляризацию образца с постепенным увеличением силы поляризующего тока. Потенциалы измерялись ламповым потенциометром фирмы Лидс и Нортруп * по отношению к 0,1 *N* каломельному электроду. Сила тока регистрировалась гальванометром чувствительностью $0{,}28 \cdot 10^{-6}$ А. Обычно проводились измерения в интервале плотностей поляризующего тока порядка 0,001—0,03 mA/cm^2.

Исследовались электроды: медь электролитическая листовая, железо — малоуглеродистая сталь с содержанием углерода около 0,2%, алюминий технический 1 сорта (99,5% Al).

Исследуемый электрод с работающей поверхностью 6 см^2 (другая сторона образца изолировалась нитролаком) и вспомогательный платиновый электрод с такой же поверхностью располагались вертикально друг против друга в одном сосуде, открытом

---

* Обычные потенциометры в данном случае не применимы вследствие большого электросопротивления растворов этиленгликоля.

для доступа воздуха. Расстояние между электродами равно 2 см. Глубина погружения верхнего края исследуемого электрода под раствором около 1 см. Перед опытом работающая поверхность исследуемых электродов зачищалась наждачной бумагой № 00, обезжиривалась ацетоном и промывалась спиртом. После этого образцы высушивались фильтровальной бумагой и выдерживались в эксикаторе 2 часа.

Соединительный мостик с одной стороны имел тонкий капилляр, который вплотную соприкасался с поверхностью поляризуемого электрода. Это колено мостика заполнялось водно-гликолевым раствором. Другое колено мостика, соприкасающееся во время измерений с промежуточным раствором 1/10 N KCl, заполнялось 1/10 N раствором KCl с агар-агаром. Таким образом достигалась достаточная электропроводность соединительного мостика и исключалось попадание посторонних ионов в раствор этиленгликоля. Измерения производились при комнатной температуре в интервале 15—17° Раствор во время опытов находился в спокойном состоянии. Сначала

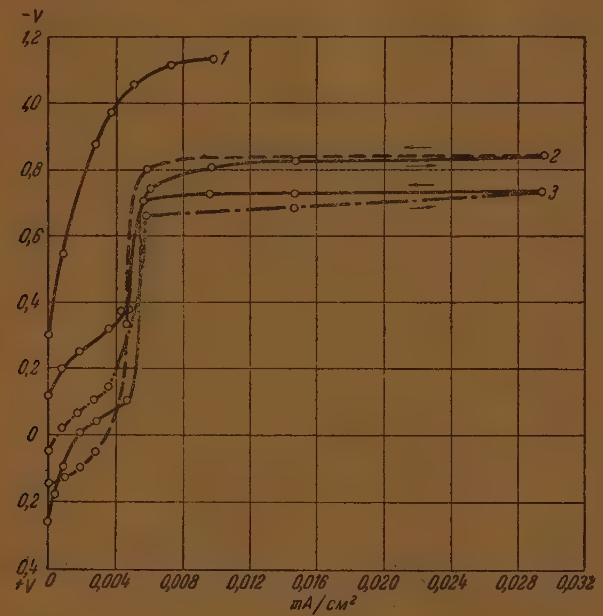


Рис. 1. Катодная поляризация меди, железа и алюминия в 55% растворе этиленгликоля. *1* — алюминий; *2* — железо; *3* — медь. Сплошные линии — прямой ход; пунктирные — обратный ход.

измерялся потенциал электрода без наложения внешнего напряжения, затем электрод поляризовался все возрастающим током. Обычно сначала снималась кривая катодной поляризации. Для каждой плотности тока потенциал измерялся несколько раз через 5—10 мин. до тех пор, пока значение потенциала можно было считать установившимся. Значение потенциала считали установившимся, если в интервале 10 мин. не происходило изменения потенциала больше чем на 0,005 вольт. После достижения максимальной плотности тока, когда на электроде при катодной поляризации начинал с заметной скоростью выделяться водород, производились аналогичные измерения при уменьшении поляризующего тока до нуля. Таким же образом снималась анодная поляризационная кривая. Эксперимент повторялся 3—4 раза. Воспроизводимость опытов была достаточно хорошая.

Катодная поляризация

Снятые кривые катодной поляризации меди и железа в антифризе (55% раствор гликоля) имеют вид, характерный для электродного процесса с кислородной деполяризацией (рис. 1). Отрезок кривой, примерно до плотности тока 0,003 mA/см², характеризует реакцию ионизации кислорода, при плотности тока приблизительно 0,005 mA/см² достигается предельный

диффузионный ток. При этой плотности тока потенциал начинает резко разблагораживаться вследствие сильной концентрационной поляризации в связи с достижением предельных возможностей в скорости диффузии кислорода к электроду. Плавный ход кривой при плотности тока, большей 0,005 mA/см², определяется процессом выделения водорода на электроде.

Величина предельного диффузионного тока, как и следовало ожидать, одинакова для железа и меди, так как предельный диффузионный ток определяется возможностями диффузии кислорода через раствор к поверхности катода и не зависит от материала катода.

Отсутствие предельного диффузионного тока при поляризации алюминия (рис. 1) объясняется особыми обстоятельствами. Как известно, поверхность алюминия покрыта защитной оксидной пленкой, вследствие чего потенциал коррозии алюминия значительно более положительный, чем его равновесный потенциал. При катодной поляризации вследствие подщелачивания раствора у катода идет процесс снятия защитной оксидной пленки. Таким образом, сильное разблагораживание потенциала

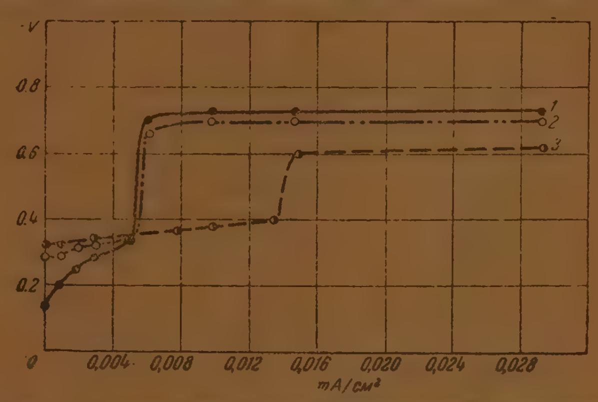


Рис. 2. Влияние разбавления этиленгликоля на катодную поляризацию железа: *1* — 55% гликоль; *2* — 20% гликоль; *3* — дестиллированная вода.

алюминиевого электрода связано, в первую очередь, не с высокой поляризуемостью алюминиевого электрода, но с разблагораживанием собственного потенциала электрода от стравливания защитной пленки. Аналогичное поведение алюминиевого катода наблюдалось в растворе 0,5N NaCl Н. Д. Томашовым [2]. Так как разблагораживание потенциала алюминиевого катода по указанной причине идет до потенциалов, при которых наступает беспрепятственное выделение водорода, то предельный диффузионный ток в данном случае отсутствует.

Снятая кривая катодной поляризации стали в антифризе, приготовленном на гликоле фирмы Кальбаум и дважды дестиллированной воде, имеет тот же вид, что и в антифризе, приготовленном на нашем гликоле. Предельная диффузия достигается при той же плотности тока. Отличие лишь в том, что поляризационная кривая до первого перегиба идет при несколько более положительном потенциале и более плавно. Это можно приписать меньшей агрессивности гликоля Кальбаум в отношении стали.

С целью исследования влияния разбавления антифриза на катодную поляризацию нами были сняты кривые катодной поляризации железа и меди в антифризе, 20% гликоля в дестиллированной воде.

На рис. 2 приводятся данные для железного электрода. Все три кривые имеют аналогичный вид. Очевидно также, что с разбавлением этиленгликоля и переходом к дестиллированной воде:

1) перенапряжение ионизации кислорода несколько повышается;
2) перенапряжение выделения водорода понижается;
3) предельный ток возрастает.

Аналогичные результаты были получены и для медного электрода.

Уменьшение предельного диффузионного тока в растворах этиленгликоля по сравнению с водой может определяться как большой вязкостью этих растворов (утолщение диффузионного слоя и уменьшение коэффициента диффузии), так и уменьшением растворимости кислорода с увеличением концентрации этиленгликоля.

Эти данные вполне согласуются с несколько меньшей скоростью коррозии при кислородной деполяризации, наблюдаемой в растворах этиленгликоля, по сравнению со скоростью коррозии в воде.

Анодная поляризация

По сравнению с кривыми катодной поляризации анодные кривые, снятые для меди и железа в антифризе (рис. 3), указывают на сравнительно

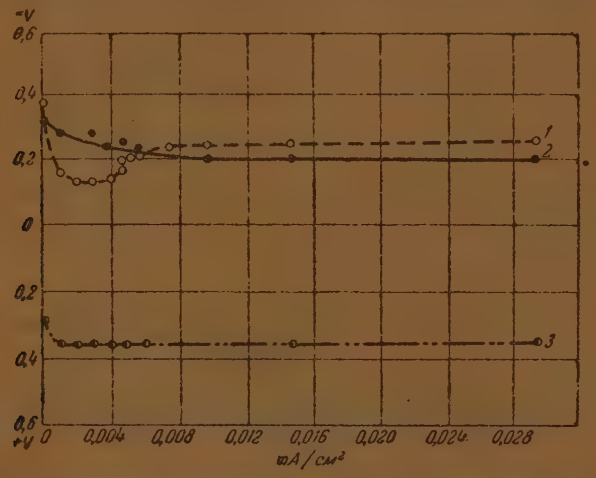


Рис. 3. Анодная поляризация меди, железа и алюминия в 55% растворе этиленгликоля. 1 — алюминий; 2 — железо; 3 — медь.

небольшую поляризуемость электрода. Некоторые особенности имеются в протекании анодной поляризации алюминия. Вначале идет заметное облагораживание электрода за счет большой склонности алюминия к пассивированию.

При плотностях тока 0,004—0,008 mA/cm² наблюдается неожиданное разблагораживание потенциала алюминиевого электрода с повышением плотности анодного тока. Очевидно, в этих условиях защитная пленка на алюминии уже начинает перфорировать, и потенциал электрода, несмотря на анодную поляризацию, заметно разблагораживается. При дальнейшем повышении плотности анодного тока потенциал алюминиевого электрода почти не изменяется. Таким образом, и алюминий в общем имеет малую анодную поляризуемость по сравнению с катодной.

Непосредственно по виду поляризационных кривых можно заключить, что при коррозии исследуемых металлов в растворе этиленгликоля, так же как и в большинстве водных солевых растворах, катодный процесс в большей степени, чем анодный, будет определять общую скорость коррозии. Количественное соотношение между катодным и анодным процессами рассматривается ниже.

Анализ работы локальных пар

Как известно, поляризационные кривые позволяют проанализировать работу локальных гальванических пар и сделать определенное суждение о характере контроля коррозионного процесса в данных условиях [2]. Иллюстрируем это непосредственно на разборе работы пары Cu — Fe по экспериментально полученным поляризационным кривым.

На рис. 4 приведен график для расчета работы пары медь — железо. Здесь *KG* представляет экспериментально полученную кривую катодной поляризации меди, *AB* — кривую анодной поляризации железа в 55% растворе этиленгликоля. Точка пересечения этих кривых *S* определяет потенциал электродов локальной пары Cu — Fe и плотность локального тока, при которых будет в данном растворе работать пара Cu — Fe с рав-

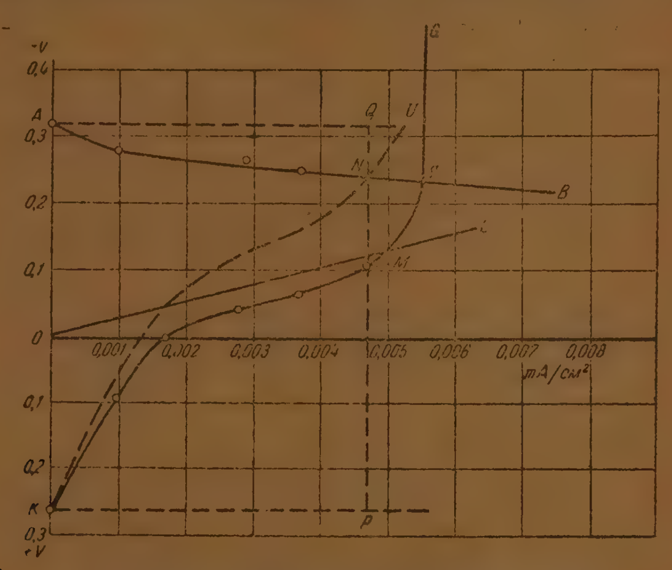


Рис. 4. Анализ работы пары Cu — Fe в 55% растворе этиленгликоля на основе поляризационных кривых.

ными площадями электродов любой величины при условии, что внешнее и внутреннее омическое сопротивление пары бесконечно мало (R → O). Так как, однако, для данного раствора (55% этиленгликоля) удельное сопротивление оказывается достаточно велико, то необходимо принять во внимание и омическое сопротивление локального элемента. Здесь имеется в виду внутреннее сопротивление, так как внешнее сопротивление коротко замкнутой пары может быть принято равным нулю.

Можно задаться несколькими возможными случаями различных внутренних сопротивлений данной омической пары. Предположим сначала, что катод (Cu) находится симметрично против анода (Fe) и разделен столбом раствора толщиной в 1 см. Тогда на основании полученных нами ранее (1) значений удельного сопротивления раствора этиленгликоля можно рассчитать внутреннее сопротивление такой пары для любых поверхностей катода и анода. Например, если площадь катода и анода равны каждая 1 см², то внутреннее сопротивление пары составит 27 000 ом. Если принять, что внутреннее сопротивление локального элемента не изменяется с плотностью тока, то очевидно, что омическое падение потенциала будет возрастать прямо пропорционально плотности тока.

Эта зависимость выражена на графике рис. 4 прямой OL. Любой отрезок от этой прямой до нулевой абсциссы будет представлять омическое падение потенциала для данной силы локального тока. Если просуммировать теперь по ординате прямую омического падения потенциала с кривой поляризации одного из электродов (например, катода) для каждой плотности тока, то получится кривая суммарной поляризации KU от катодного процесса и омического сопротивления.

Точка пересечения N этой суммарной кривой KU с кривой поляризации другого электрода (в данном случае анодного) будет характеризовать плотность тока, с которой будет работать данная пара Cu — Fe с равными электродами, разделенными столбом раствора 55% этиленгликоля толщиной 1 см. Если мы проведем через точку N ординату QP, то на ней получим три характерных отрезка: отрезки PM, QN и MN соответственно: падение потенциала вследствие торможения протекания катодного процесса, анодного процесса и омическое падение потенциала при работе пары в данных условиях. Сумма этих трех отрезков QP будет представлять начальную разность потенциалов катода и анода (э. д. с. локального элемента).

Отношение каждого из трех отрезков PM, QN и MN к отрезку QP характеризует долю падения потенциала в катодном, анодном процессе или соответственно на омическом сопротивлении от общей э. д. с. локального элемента. Это отношение и представляет количественное выражение контроля каждого из основных факторов: катодного, анодного, омического

Таблица 1

Изменение контроля коррозионного процесса при работе пары Cu — Fe и пары Fe — Fe ржавое для различных расстояний между электродами

Пары	Растворы	Характер контроля	Процент контроля				
			l=100 см	l=10 см	l=1 см	l=0,1 см	l=0,01 см
Cu — Fe	55% этиленгликоль	Катодный	3	53	63	81	85
		Анодный	2	7	13	14	15
		Омический	95	40	24	5	0
	55% этиленгликоль с ингибитором	Катодный	11	—	10	—	—
		Анодный	83	—	90	—	—
		Омический	6	—	0	—	—
	Дестиллированная вода	Катодный	6	—	71	—	—
		Анодный	4	—	10	—	—
		Омический	90	—	19	—	—
Fe — $Fe_{ржавое}$	55% этиленгликоль	Катодный	—	—	60	70	—
		Анодный	—	—	20	24	—
		Омический	—	—	20	6	—

в данном коррозионном процессе и может быть (если отрезок QP принять за 100) выражено в процентах.

Аналогичные расчеты были сделаны для различных расстояний между электродами. Результаты расчетов, приведенные в табл. 1, показали, что, как и следовало ожидать, по мере уменьшения расстояния между электродами (уменьшение омического сопротивления пары) степень омического контроля уменьшается за счет увеличения катодного и анодного контроля. Однако катодный контроль возрастает гораздо быстрее, чем анодный, и таким образом, начиная с расстояния между электродами 10 см, контроль от преимущественного омического переходит к преимущественному катодному.

Удельное электрическое сопротивление $55^0/_0$ раствора этиленгликоля при 20°C равно около 27 000 Ω. Следовательно, удельное внутреннее сопротивление пар, разбираемых в табл. 1, т. е. сопротивление при площадях катода ($F_к$) и анода ($F_А$), равных каждая 1 см², будет 27 000 Ω·a где a — расстояние между электродами пары в см.

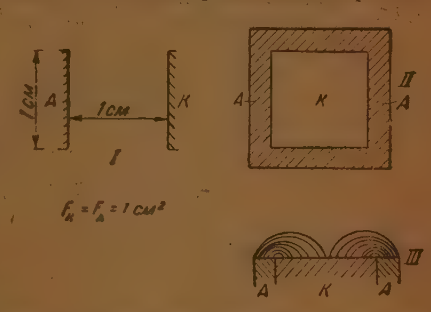


Рис. 5. Пути тока в электролите при различном расположении электродов. Площадь катода (F_k) равна площади анода (F_a). I — электроды друг против друга; II и III — электроды в одной плоскости.

Можно утверждать, что удельное сопротивление гальванопары будет больше в случае, если катод и анод отграничены друг от друга столбом электролита, как это показано на рис. 5, I, нежели в случае, если катод и анод равной поверхности находятся в одной плоскости (рис. 5, II). Это следует хотя бы из того, что во втором случае все пути тока между катодной и анодной фазой будут короче (рис. 5, III), чем в первом случае. Исходя из этого, можно утверждать, что удельное сопротивление действительных локальных элементов, расположенных в одной плоскости и имеющих линейную величину электродов l, не будет больше, чем удельное сопротивление пары с электродами, расположенными друг против друга на расстоянии l. Таким образом, степень омического контроля для реальных пар (расположенных в одной плоскости) будет несколько меньше, чем это следует из цифр, приведенных в табл. 1, если сравнивать реальные пары, имеющие линейные размеры того же порядка, что и расстояние между электродами для модели пар, данных в табл. 1. В этом случае из табл. 1 вытекает довольно неожиданное и важное следствие: несмотря на сравнительно высокое удельное сопротивление $55^0/_0$ раствора этиленгликоля, коррозия, протекающая за счет работ локальных пар, может иметь омический контроль только для макропар с линейными размерами больше 10 см.

А. Н. Фрумкиным [3] было указано, что если раствор обладает достаточной электропроводностью, то роль омического фактора в установлении коррозионного тока будет мала. Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что работа микроэлементов, определяющая коррозионный процесс, даже для этих плохо проводящих растворов не будет лимитироваться омическим сопротивлением. Для разобранного случая основным контролирующим фактором оказывается катодный процесс. В условиях коррозии охладительных систем двигателей внутреннего сгорания омический контроль будет, следовательно, иметь значение только для коррозии, определяемой контактным коррозионным действием деталей, разделенных друг от друга раствором этиленгликоля значительной протяженности, например, находящегося в трубах или узких сечениях.

Подобный же анализ был проведен для пары Cu — Fe, работающей в дистиллированной воде (см. табл. 1). В этом случае удельное сопротивление примененной воды было равно 8 210 Ω, т. е. грубо в три раза меньше, чем удельное сопротивление 55% раствора этиленгликоля. Исследования показали, что в этом случае локальный элемент работает интенсивнее Однако это увеличение локального тока определяется не увеличением электропроводности среды, но в первую очередь уменьшением катодной поляризации; последнее прежде всего связано с увеличением предельного диффузионного тока. Это вполне согласуется с тем, что железо более интенсивно корродирует в дистиллированной воде, чем в антифризе. Соотношение контролирующих факторов при коррозии в дистиллированной воде несколько иное, чем в антифризе. Здесь доля омического контроля

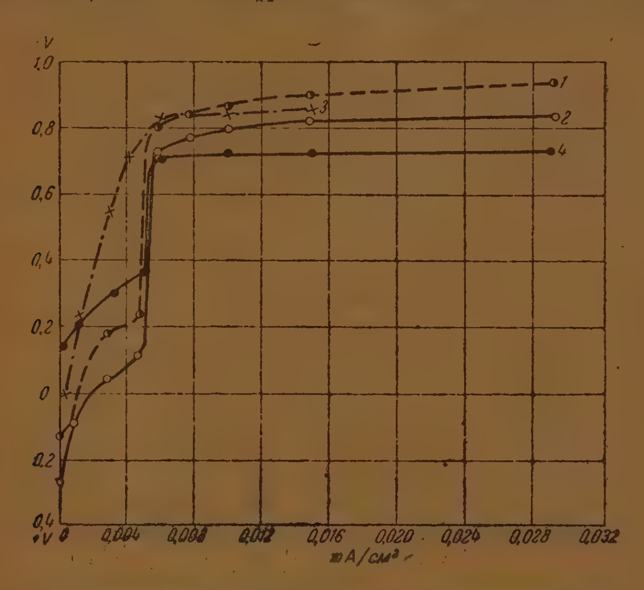


Рис. 6. Влияние ингибитора на катодную поляризацию меди и железа в 55% растворе этиленгликоля. *1* и *2* — медь; *3* и *4* — железо *1* и *3* — с ингибитором; *2* и *4* — без ингибитора

делается еще меньше. Преимущественным контролем, так же как и в антифризе, является катодный контроль.

Для интерпретации коррозии железа в антифризе был проведен аналогичный расчет контроля пары, в которой катодный и анодный процессы относились только к железной поверхности. В этом случае катодная кривая снималась на железе, имеющем блестящую поверхность, с образованной на воздухе пассивной пленкой (более положительное начальное значение потенциала), а анодная — для активного железа, имеющего тонкий слой ржавчины после предварительной коррозии в растворе антифриза. Как показывает табл. 1, и для этого случая все наши заключения о преимущественном катодном контроле при работе микропар Fe — $Fe_{ржав.}$ остаются в полной силе.

Таким образом, надо заключить, что уменьшение скорости коррозии при переходе от водных электролитов к растворам этиленгликоля вызывается в первую очередь не увеличением омического сопротивления локального элемента, но увеличением поляризуемости (главным образом

катодной поляризуемости). Сказанное, возможно, относится и к коррозии в других органических растворителях: спиртах, глицеринах, бензинах.

Исследование работы пары Cu — Fe в антифризе при перемешивании его показало, что в движущемся антифризе коррозия увеличивается вследствие уменьшения поляризуемости катода, что приводит к возрастанию локального тока пары. При этом характер контроля несколько изменяется в сторону уменьшения катодного контроля и увеличения анодного контроля, оставаясь, однако, все время преимущественно катодным.

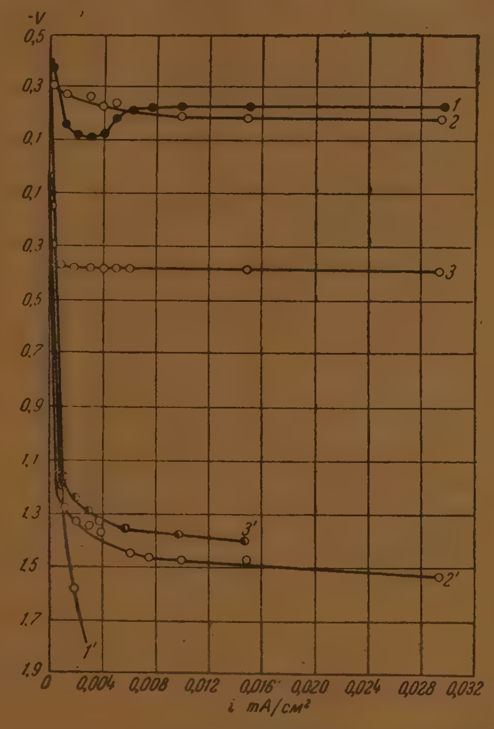


Рис. 7. Влияние ингибитора на анодную поляризацию меди, железа и алюминия в 55% растворе этиленгликоля. *1* — алюминий; *2* — железо; *3* — медь, раствор без ингибитора; *1'*, *2'*, *3'* — соответственно те же металлы, но раствор с ингибитором

Пользуясь недавно опубликованным оригинальным методом Акимова и Голубева [4] непосредственного измерения потенциалов структурных составляющих сплавов, мы измерили потенциалы составляющих сплава Cu — Pb, корродирующего в антифризе. Найденная величина разности потенциалов составляющих сплава Cu — Pb была порядка 0,002—0,004 V. Эта цифра еще раз подтверждает отсутствие омического контроля при коррозии металлов в антифризе. В самом деле, измеренная эффективная разность потенциалов короткозамкнутой микропары есть не что иное, как омическое падение потенциалов. Зная электродные потенциалы Cu и Pb в антифризе, которые при измерении в отдельном опыте соответственно оказались равными +0,296 и —0,290 вольта, найдем общее падение потенциалов (э. д. с.) этой пары, равное 0,586 V. Таким образом, процент омического контроля будет составлять примерно $\frac{0,004 \cdot 100}{0,586} = \sim 1$.

Исследование механизма действия ингибитора В-2 на коррозию металлов в этиленгликоле

Изучение анодных и катодных процессов в антифризе дало возможность установить механизм защитного действия ингибитора. При электрохимическом процессе коррозии ингибитор может оказывать основное влияние либо на анодный, либо на катодный процесс. Соответственно с этим ингибиторы деляется на анодные и катодные.

Нами были сняты катодные и анодные кривые меди, железа и алюминия с добавкой ингибитора.

При рассмотрении кривых (рис. 6, 7, 8) видно, что ингибитор мало влияет на катодную поляризацию металлов, но очень сильно тормозит

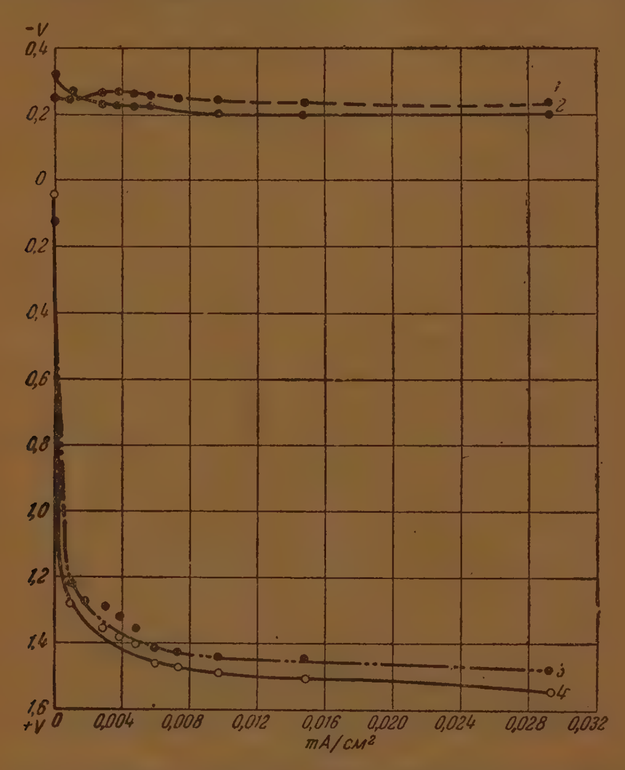


Рис. 8. Влияние составных частей ингибитора на анодную поляризацию железа в 55% растворе этиленгликоля. *1* — с добавкой декстрина; *2* — без добавок; *3* — с добавкой фосфата, *4* — с ингибитором.

анодный процесс — наблюдается сильная анодная поляризуемость электродов. Таким образом, ингибитор должен рассматриваться как сильный анодный ингибитор.

Проведенный расчет контроля для работы пары Cu — Fe в растворе 55% этиленгликоля с добавкой ингибитора показывает это количественно. Цифры, приведенные в табл. 1, прекрасно иллюстрируют анодный механизм действия ингибитора. Обращает на себя внимание резкое изменение характера контроля при добавке ингибитора. Если в отсутствие ингибитора мы имеем катодный контроль и катодно-омический, то при добавке ингибитора возрастающее сопротивление анодному процессу приводит почти к чисто анодному контролю. Катодный процесс по сравнению с анод-

ым уже теряет свое значение, омический контроль делается практически равным нулю. Это и понятно, так как введение ингибитора в раствор этиленгликоля значительно повышает его электропроводность.

В заключение следует подчеркнуть, что метод снятия и анализа поляризационных кривых дает возможность быстро решить вопрос об эффективности ингибитора, и не только для данного исследования растворов этиленгликоля, но и во многих других случаях*. В случае необходимости этот метод позволит в короткое время испытать действие большого числа новых ингибиторов, что было бы затруднительным обычным довольно длительным методом коррозионных испытаний.

Выводы

1. При исследовании поляризационных кривых, снятых в 55% водном растворе этиленгликоля, установлена значительная катодная поляризуемость электродов и очень небольшая их анодная поляризуемость.

2. Кривые катодной поляризации характерны для процесса с кислородной деполяризацией.

3. Разбавление гликоля дестиллированной водой не изменяет характера катодной кривой, однако с разбавлением заметно увеличивается предельный диффузионный ток и понижается перенапряжение выделения водорода.

4. Путем количественных расчетов на основании анализа поляризационных диаграмм определены значения катодных и анодных процессов, а также омических сопротивлений в установлении силы локального тока при различных расстояниях электродов в растворе.

5. Показано, что, несмотря на незначительную удельную электропроводность водно-гликолевых растворов, омический фактор при коррозии металлов в этих средах играет только подчиненное значение в работе микроэлементов, выдвигаясь на первое место лишь при работе макроэлементов значительной протяженности. При работе микроэлементов в 55% этиленгликоля имеет место преимущественно катодный контроль.

6. Показан анодный защитный механизм действия ингибитора.

Всесоюзный институт
авиационных материалов
Москва

Поступила
9. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Тимонова, Н. Д. Томашов, Известия Акад. Наук СССР, Отдел. хим. наук, № 5, 1947.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Издание Акад. Наук СССР, 1947.
3. А. Н. Фрумкин. Труды 2-й конференции по коррозии металлов при Академии Наук СССР, 1943.
4. Г. В. Акимов и А. И. Голубев, Журнал физ. химии 20, вып. 3, 1946.
5. В. Д. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. хим. 20, вып. 2, 1947.

* В недавно вышедшем исследовании Кузнецова и Иофа [5], работавших независимо от нас, подобный метод был с успехом применен для исследования ингибиторов при растворении металлов в кислотах.

ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ГАЛОГЕНОВ

Е. Н. Гапон

Рассмотрение теплот гидратации простых одновалентных ионов с конфигурацией инертного газа имеет принципиальное значение для разрешения вопроса о вычислении абсолютных теплот гидратации ионов. Если определение суммы теплот гидратации ионов, образующих электронейтральную комбинацию, вполне точно, то в отношении теоретического обоснования схем вычисления абсолютных теплот гидратации ионов единого мнения пока не существует. Кроме того, некоторые схемы вычисления абсолютных теплот гидратации ионов в настоящее время должны быть признаны неправильными. Между тем вычисленными по этим схемам теплотами гидратации продолжают пользоваться в научной литературе, принимая их за абсолютные значения. В лучшем случае за подобными величинами может быть признано значение относительных.

Теплота гидратации и радиус иона

Зависимость теплоты гидратации иона от его радиуса была исследована в ряде работ; мы ограничимся изложением только конечных результатов и сопоставления их с опытными данными.

По Борну [1], теплота гидратации W n-валентного иона радиуса r_B при растворении в среде с диэлектрической постоянной D равняется:

$$W = \frac{n^2 e^2}{2r_B}\left(1 - \frac{1}{D}\right), \tag{1}$$

где e — элементарный заряд. Для водных растворов находим (r_B выражено в Å):

$$W = \frac{164}{r_B} \cdot n^2 \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \tag{2}$$

Известно, что если взять радиусы ионов по Гольдшмидту (или Паулингу) и вычислить по уравнению (2) сумму теплот гидратации катиона и аниона $W^+ + W^-$, то вычисленная сумма в 1,5—2 раза больше определенной с помощью кругового процесса Фаянса. Причины непригодности уравнения Борна были установлены Дебаем [2].

Гимант [3] для теплоты гидратации одновалентных ионов дает уравнение:

$$W = 69{,}8 - 15{,}2\, r + 1{,}3 r^2 \tag{3}$$

для случая, когда $1\ \text{Å} < r < 3.5\ \text{Å}$. Произведенные мною подсчеты показали, что при пользовании радиусами по Гольдшмидту это уравнение дает для суммы $W^+ + W^-$ значения, примерно, в 1,5 раза меньшие, чем вычисленные из кругового процесса Фаянса.

Уэбб [4] и Бьеррум [5] считают, что уравнение (1) дает свободную энергию гидратации $F°$. С помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца для W получается выражение.

$$W = \frac{n^2 e^2}{2r_B}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(1 - \frac{T}{D(D-1)}\frac{dD}{dT}\right) = F°\left(1 - \frac{T}{D(D-1)}\frac{dD}{dT}\right). \tag{4}$$

Для 25°C $\frac{dD}{dT} = -0{,}337$ [6], следовательно:

$$W = F° \, 1{,}0163. \tag{5}$$

Улучшения результатов по сравнению с уравнением (1) не получается, если под r_B подразумевать радиусы ионов по Гольдшмидту.

Уэбб [4] вычисляет свободную энергию гидратации иона, как функцию радиуса r_W; далее, электрострикция растворителя представлена также как функция r_W [6]. Это дает возможность вычислить r_W и $F°$ для ряда ионов [7]. Величины r_W по Уэббу всегда больше, чем радиусы ионов по Гольдшмидту. Характерная особенность теории Уэбба — представление о свободной энергии гидратации ионов, как функции «особых» радиусов r_W, при полном отсутствии самого процесса гидратации ионов; по смыслу теории r_W относятся к газообразным негидратированным ионам. В связи с этим следует отметить, что если построить по данным Уэбба график $\log F° = f(\log r_W)$, то получается прямая линия. Из графика находим, что:

$$F° = \frac{139}{r_W^{0,895}} \tag{6}$$

Появление дробного показателя у r_W неожиданно и необъяснимо теоретически.

Результаты, полученные Уэббом, встретили положительную оценку в литературе [8, 9, 10]. Бернал и Фаулер [11], однако, указали на то, что величины Уэбба для катионов должны быть признаны слишком низкими, а для анионов — слишком высокими.

Ван-Аркель и де-Бур [8] предложили для вычисления теплоты гидратации иона уравнение:

$$W = -m\lambda + w + \frac{n^2e^2}{2\rho}\left(1 - \frac{1}{D}\right) \tag{7}$$

где λ — теплота испарения воды, рассчитанная на одну молекулу, m — число молекул воды, присоединившихся к газообразному иону, w — теплота гидратации газообразного иона, ρ — радиус газообразного гидратированного иона. Для последнего берется сумма радиуса иона в кристаллической решетке и диаметра молекулы воды. Появление теории Ван-Аркеля и де-Бура было вызвано необходимостью устранить трудности, связанные с введением «особых» радиусов для ионов в теории Уэбба.

Теория Бернала и Фаулера [11], повидимому, наиболее близка к действительности. Для теплоты гидратации иона Бернал и Фаулер дают следующее выражение:

$$W = \frac{n^2e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{D}\right) - u + m \cdot p \cdot P(r). \tag{8}$$

В этом уравнении:

R — радиус координационной сферы, внутри которой молекулы воды ориентированы не их взаимным притяжением, но притяжением иона;

u — электростатическая энергия дезориентированных в соседстве иона молекул воды, равная 31 $\frac{ккал}{моль}$;

m — координационное число иона, т. е. число молекул воды, связанных ионом, в его координационной сфере;

p — коэффициент, близкий к 1 и зависящий от величины заряда иона;

$P(r)$ — потенциальная энергия молекулы воды, обусловленная зарядом ne на расстоянии $r + r_{H_2O}$, где r, r_{H_2O} радиусы иона, молекулы воды.

Функция $P(r)$ Берналом и Фаулером представлена графически [12]; радиусы ионов берутся по Гольдшмидту. Для большинства катионов $P(r)$ близко к выражению диполя:

$$P(r) = \frac{\mu \cdot e}{(r + r_{H_2O})^2} \cdot n, \tag{9}$$

где μ — дипольный момент воды. Уравнению (8) можно придать вид:

$$W = a + b \cdot P(r). \tag{10}$$

Следовательно, теплота гидратации ионов одинаковой валентности, имеющих одно и то же координационное число, определяется исключительно радиусами ионов. Для ионов K^+ и F^-: $r = 1,33$ Å, $P(r) = 17,5$ и $18,0$ $\frac{ккал}{моль}$ соответственно, $W_{K^+} + W_{F^-} = 191$ $\frac{ккал}{моль}$.

Отсюда Бернал и Фаулер находят

$$W_{K^+} = 94 \quad W_{F^-} = 97. \tag{11}$$

Пользуясь этими основными величинами, из опытных значений $W^+ + W^-$ были получены теплоты гидратации других ионов [13].

Фоэт [14] эмпирически устанавливает следующую зависимость теплоты гидратации иона от радиуса иона по Паулингу:

$$W = \frac{\varkappa}{r_p + b}. \tag{12}$$

Сравнивая с уравнением (4), Фоэт получает:

$$r_B = r_p + b,$$
$$c = \frac{n^2 e^2}{2} \cdot 1{,}004. \tag{13}$$

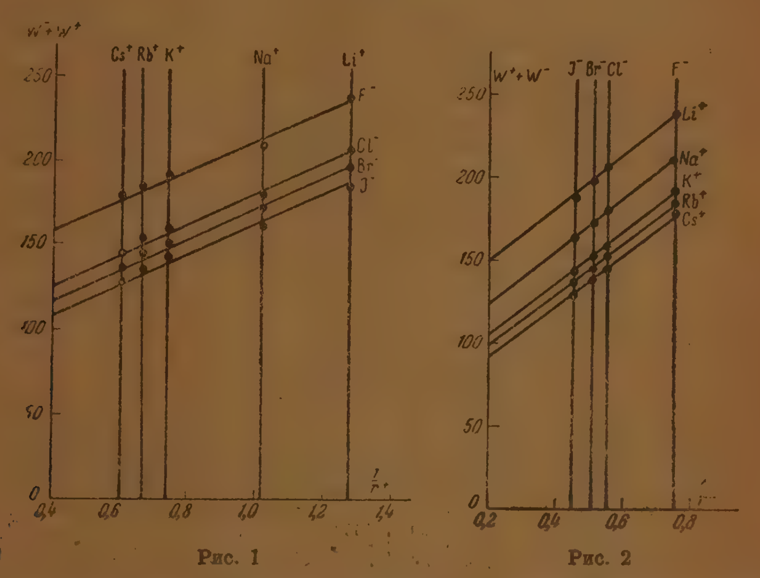


Рис. 1 Рис. 2

После работ Дебая [2], Бернала и Фаулера [11] выводы Фоэта представляют шаг назад, попытку вернуться к заведомо неправильным представлениям Борна [1].

Подводя итоги, отмечу, что хотя в литературе было высказано несколько мнений относительно функции $W = f(r)$, этот вопрос, по моему мнению, был решен правильно только Берналом и Фаулером.

Теплота гидратации и радиус ионов щелочных металлов и галогенов

Анализ экспериментальных сумм теплот гидратации ионов щелочных галогенидов позволяет дать ряд положений, которым должны удовлетворять абсолютные теплоты гидратации отдельных ионов, вычисляемые при помощи любой теоретической концепции. Мы увидим, что концепция Бернала и Фаулера удовлетворяет этим требованиям.

Величины сумм $W^+ + W^-$ были определены Майером и Гельмгольцем [15]. Для вычисления энергии решетки $U_{\text{мх}}$ была применена новая формула Борна и Майера [16]; точность вычисления около 2%. Сумма $W^+ + W^-$ вычислялась по Фаянсу [17]:

$$W^+ + W^- = U_{\text{мх}} + L^0_{\text{мх}} - H_{\text{мх}} \tag{14}$$

где $L^{\circ}_{\text{мх}}$ — первая теплота растворения соли в воде при 291° K, $H_{\text{мх}} = \int_0^{291} Cp_{\text{мх}}\, dT$ ($Cp_{\text{мх}}$ — молярная теплоемкость соли); эту величину мы условно будем обозначать, как «$W_{\text{эксп.}}$».

При исследовании функции $W = f(r)$ мы будем пользоваться радиусами ионов, определенными Гольдшмидтом. Если нанести на график суммы $W^+ + W^-$, как функцию радиуса катионов, при одном и том же анионе, то, как показывает рис. 1, получаем ряд параллельных прямых линий. Далее, если нанести на график суммы $W^+ + W^-$, как функцию радиуса анионов при одном и том же катионе, то, как видно из рис. 2, получается ряд параллельных линий.

Следовательно:

$$W^+ + W_{X^-} = \frac{A^+}{r^+} + B^+_{X^-} \tag{15}$$

$$W^- + W_{M^+} = \frac{A^-}{r^-} + B^-_{M^+} \tag{16}$$

Из графиков находим: $A^+ = 89$, $A^- = 164$. Из этих данных вытекает, что абсолютные теплоты гидратации ионов щелочных металлов и галогенов должны выражаться формулами вида:

$$W^+ = \frac{A^+}{r^+} + B^+, \tag{17}$$

$$W^- = \frac{A^-}{r^-} + B^-. \tag{18}$$

Очевидно, что

$$B^+_{X^-} = B^+ + W_{X^-},$$
$$B^-_{M^+} = B^- + W_{M^+}.$$

Из опыта вытекает, что теплота гидратации ионов должна быть функцией ионных радиусов по Гольдшмидту, а не особых радиусов, как полагали Уэбб, Ван-Аркель и де-Бур. Вычислим теперь выражение

$$\frac{89}{r^+} + \frac{164}{r^-}. \tag{19}$$

Как показывают данные, приведенные в табл. 1, выражение (19) в пределах точности расчета U_{MX} совпадает с экспериментальной суммой $W^+ + W^-$.

Таблица 1

	Li^+		Na^+		K^+		Rb^+		Cs^+	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
F^-	237,6	237,0	210,9	211,5	191,6	191,5	184,9	185,0	179,4	177,5
Cl^-	205,8	204,5	179,4	179,0	158,5	159,0	153,5	152,5	144,7	145,0
Br^-	196,9	196,5	171,9	171,0	151,5	151,0	144,2	144,5	136,7	137,0
J^-	186,1	187,0	162,5	161,5	142,9	141,5	135,8	135,0	128,1	127,5

Отсюда вытекает, что

$$B^+ + B^- = 0. \tag{20}$$

Отдельные же значения B^+ и B^-, понятно, определить нельзя.

Далее можно установить, что ΔW^+ двух катионов пропорциональна ΔW^- двух ионов галогенов при условии, что катионы и анионы принадлежат к одному периоду (см. табл. 2).

Таблица 2

	$\frac{Na^+ - K^+}{F^- - Cl^-}$	$\frac{Na^+ - Rb^+}{F^- - Br^-}$	$\frac{Na^+ - Cs^+}{F^- - J^-}$	$\frac{K^+ - Rb^+}{Cl^- - Br^-}$	$\frac{K^+ - Cs^+}{Cl^- - J^-}$	$\frac{Rb^+ - Cs^+}{Br^- - J^-}$
$\frac{\Delta W^+}{\Delta W^-}$	0,60	0 66	0,68	0,73	0,78	0,77

В среднем $\frac{\Delta W^+}{\Delta W^-} = \frac{2}{3}$. Это соотношение может иметь место, если абсолютные теплоты гидратации ионов, принадлежащих к одному периоду, связаны зависимостью

$$W^+ - \frac{2}{3} W^- = \text{const}. \tag{21}$$

Переходим теперь к рассмотрению абсолютных теплот гидратации ионов щелочных металлов и галогенов. Более точное вычисление дают следующие значения основных величин, соответственно теории Бернала и Фаулера, которые мы и примем в дальнейшем:

$$W_{K^+} = 94 \quad W_{F^-} = 975 \tag{22}$$

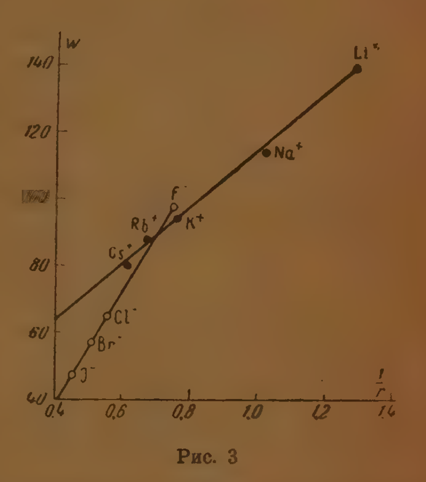


Рис. 3

На рис. 3 представлены функции, отвечающие уравнениям (17) и (18).

Значения констант: $B^+ = 26$, $B^- = -26$. В табл. 3 приведены значения теплот гидратации ионов, вычисленные из $(W^+ + W^-)_{\text{эксп.}}$ с применением основных величин (22), вычисленные по уравнению (16) Бернала и Фаулера [13] и вычисленные по уравнениям (17) и (18): в табл. 3 они помещены в указанной последовательности.

Таблица 3

	W^-				W^+		
H^-	—	—	103,0	Li^+	139,5	131,0	140,0
F^-	97,5	94,0	97,5	Na^+	114,0	116,0	117,0
Cl^-	65,0	67,0	64,5	K^+	94,0	92,0	93,0
Br^-	57,0	63,0	57,5	Rb^+	87,5	87,0	86,0
J^-	47,5	49,0	48,5	Cs^+	80,0	79,0	80,0

Пользуясь $W_{\text{эксп.}}$, вычислена константа уравнения (21): 49,0 (F^-, Na^+); 50,7 (Cl^-, K^+); 49,5 (Br^-, Rb^+); 48,3 (J^-, Cs^+); Ср. 49,4.

В общем можно констатировать, что эмпирические уравнения (17) и (18) также хорошо передают зависимость $W = f(r)$, как и теоретическое уравнение (8) Бернала и Фаулера, а в некоторых случаях — даже лучше (ср. значения W для Li^+ и Br^-). Одновременно приложимость этих уравнений показывает, что достаточно точно выполняется соотношение:

$$P(r) = k_1 \frac{1}{r} + k_2. \tag{23}$$

где k_1, k_2 — приблизительно постоянные величины. Выражая W в ккал, уравнение (8) перепишем так

$$W = \frac{164}{R} n^2 - u + mpP(r). \tag{24}$$

Для одновалентных ионов R = 2,9 Å [18], следовательно,

$$\frac{164}{R} n^2 - u = 25{,}6 \ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}. \tag{25}$$

Отсюда для катионов щелочных металлов:

$$mp\,P(r^+) \cong \frac{A^+}{r^+} \tag{26}$$

а для анионов галогенидов:

$$mp\,P(r^-) \cong \frac{A^-}{r^-} - 52. \tag{27}$$

Для коэффициента k_1 находим

$$k_1 \cong \frac{1}{mp}. \tag{28}$$

В табл. 4 даны величины $mpP(r)$ по Берналу и Фаулеру и вычисленные по уравнению (26) и (27); значения $mpP(r)$ вычислены мною.

Таблица 4

Ион	$mpP(r^-)$	$\frac{A^-}{r^-} - 52$	Ион	$mpP(r^+)$	$\frac{A^+}{r^+}$
F^-	68,4	71,5	Li^+	105,4	114,0
Cl^-	41,4	38,5	Na^+	90,4	91,0
Br^-	37,4	31,5	K^+	66,4	67,0
J^-	23,4	22,5	Rb^+	61,4	60,0
			Cs^+	53,4	54,0

Согласие в достаточной степени удовлетворительное; сильное расхождение наблюдается у Br^- и Li^+, но это как раз те ионы, у которых W, вычисленные по Берналу и Фаулеру, сильно отклоняются от $W_{\text{эксп}}$.

Сравнивая уравнения (9) и (10), последнее можно представить так (для катионов):

$$W = a + b' \cdot \frac{1}{(r + r_{H_2O})^2} \tag{29}$$

где $b' = mp\mu en$. Очевидно, что эмпирические уравнения (17) и (18), установленные в этой работе, приложимы вследствие существования приблизительной пропорциональности между координатой $\frac{1}{(r + r_{H_2O})^2}$ Бернала и Фаулера и координатой $\frac{1}{r}$. В табл. 5 приведены величины отношения:

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{(r + r_{H_2O})^2} = \theta;$$

для r_{H_2O} взята величина 1,38 Å [11].

Теперь становится понятным, почему эмпирические уравнения (17) и 18) так же хорошо применимы, как и теоретическое уравнение (8), данное

Таблица 5

Ион	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
θ	5,52	5,62	5,69	5,83	5,98	5,68	5,52	5,53	5,56

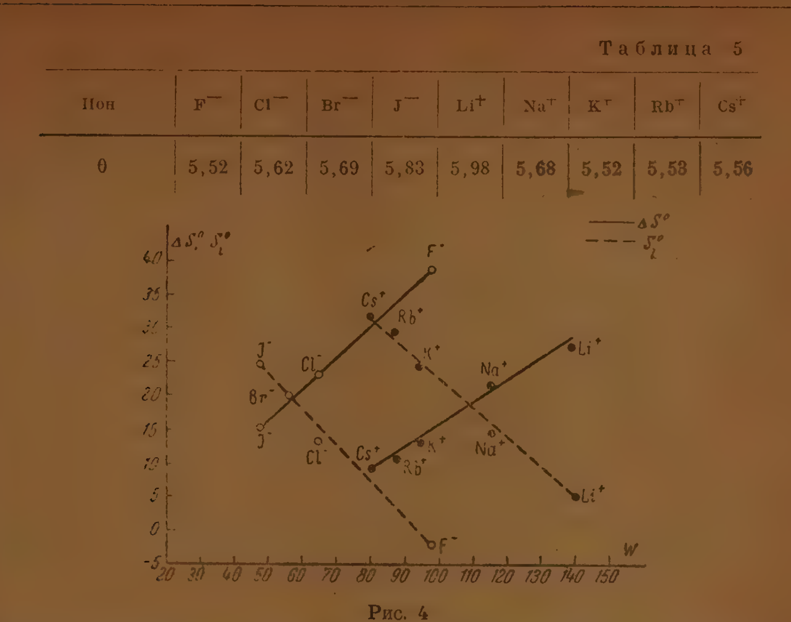


Рис. 4

Берналом и Фаулером. Тот факт, что $\theta \cong \text{const}$, позволяет уяснить и другие соотношения, связанные с теплотой гидратации ионов.

Теплота гидратации, энтропия гидратации и энтропия растворенных ионов

На рис. 4 представлены две функции $\Delta S^\circ = f(W)$ и $S_i^\circ = f(W)$, где ΔS°—энтропия гидратации, вычисленная по уравнению:

$$\Delta S^\circ = 6{,}863 \log A + 26 - S_i^\circ \tag{30}$$

(A —ионный вес) и S_i°—энтропия растворенных ионов в $\frac{\text{кал}}{\text{моль } 1^\circ}$; численные значения энтропии взяты из сводки Латимера, Питцера и Смита [19].

Между ΔS° и W, S_i° и W существуют линейные зависимости:

$$\Delta S^\circ = \alpha_1 W + \beta_1, \tag{31}$$

$$S_i^\circ = -\alpha_2 W + \beta_2. \tag{32}$$

Численные значения коэффициентов приведены в табл. 6

Таблица 6

β_1^-	α_1^-	β_1^+	α_1^+	β_2^-	α_2^-	β_2^+	α_2^+
—8,0	0,475	—17,4	0,326	51,2	0,550	67,6	0,455

Зависимость энтропии гидратации и энтропии растворенных ионов от их радиуса

Зависимости (31) и (32), сопоставленные с теоретическим уравнением Бернала и Фаулера, приводят к заключению, что энтропия гидратации и энтропия растворенных ионов должна линейно зависеть от $\frac{1}{(r+r_{H_2O})^2}$.

Эти зависимости представлены на рис. 5.

Следовательно:

$$\Delta S^0 = \alpha_3 \frac{1}{(r + r_{H_2O})^2} + \beta_3 \qquad (33)$$

$$S_i^\circ = -\alpha_4 \frac{1}{(r + r_{H_2O})^2} + \beta_4 \qquad (34)$$

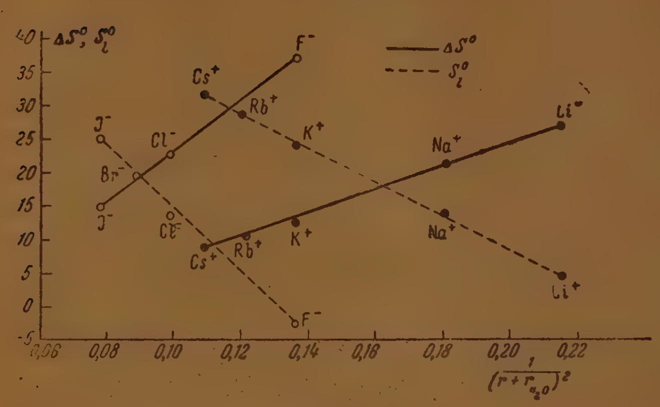


Рис. 5

Численные значения коэффициентов этих уравнений приведены в табл. 7

Таблица 7

β_3^-	α_3^-	β_3^+	α_3^+	β_4^-	α_4^-	β_4^+	α_4^+
—14,3	378	—12,0	184	64,5	500	57,3	240

Принимая во внимание, что $\theta \cong \text{const}$, из уравнения (33) можно установить линейную зависимость между ΔS° и $\frac{1}{r}$, а из уравнения (34) — линейную зависимость между S_i° и $\frac{r}{1}$. Первая зависимость изучена Латимером и Баффингтоном [20] и мною [21]; вторая зависимость — Капустинским [22]. Поэтому эти зависимости здесь не обсуждаются. Следует только отметить, что с теоретической точки зрения зависимости энтропии гидратации и энтропии растворенных ионов от величины, обратной $(r + r_{H_2O})^2$, являются более обоснованными.

Таблица 8

Ион	S_e° [19]	S_e° ур. (31)	ур. (32)	ур. (33)	ур. (34)
F^-	— 2,3 ± 2	— 3,5	— 2,4	— 2,3	— 3,6
Cl^-	+13,5 ± 0,1	+13,7	+15,4	+13,8	+15,4
Br^-	19,7 ± 0,2	20,0	19,8	19,6	19,7
J^-	25,3 ± 0,5	25,8	25,1	25,3	25,5
Li^+	4,7 ± 1	3,7	4,2	4,4	5,9
Na^+	14,0 ± 0,4	15,5	15,7	14,3	14,2
K^+	24,2 ± 0,2	23,7	24,8	23,8	24,6
Rb^+	28,7 ± 0,7	28,2	27,8	29,0	28,2
Cs^+	31,8 ± 0,6	31,9	31,2	32,6	31,2

Вычисление энтропии ионов щелочных металлов и галогенов

Сравнение экспериментальных величин S_i^0 с вычисленными по уравнениям (31), (32), (33) и (34) дано в табл. 8.

Наилучшую сходимость вычисленных величин с опытными показывают уравнения (31) и (33).

Заключительные замечания

Полученные результаты показывают, что зависимости теплоты гидратации ионов от радиуса их, данные Гимантом, Уэббом, Ван-Аркелем и де-Буром, Фоэтом, не могут быть признаны правильными. В работе установлено, что теплота гидратации ионов щелочных металлов и галогенов линейно зависит от величины, обратной радиусу иона r. радиусы ионов взяты по Гольдшмидту. Эта зависимость может быть выведена из теоретического уравнения Бернала и Фаулера, дающего линейную зависимость теплоты гидратации от величины, обратной $(r_{H_2O} + r)^2$, где r_{H_2O}— радиус молекулы воды. Отношение же $(r + r_{H_2O})^2 r = \theta$ представляет для ионов щелочных металлов и галогенов величину, практически постоянную.

Знание абсолютных теплот гидратации ионов необходимо при решении ряда вопросов (вычисление электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных, влияние растворителя на величину электродных потенциалов, вычисление свободной энергии обмена ионов между твердой и жидкой фазами и др.). Правильное решение вопроса о вычислении абсолютных теплот гидратации ионов было дано Берналом и Фаулером. Необходимо отметить, что хотя в прежних работах [23] имелись критические замечания в отношении ряда схем вычисления абсолютных теплот гидратации ионов, однако в ряде руководств [24] продолжают пользоваться заведомо относительными величинами, неправильно принимая их за абсолютные.

Для понимания ошибочности некоторых теорий, например, Фаянса и Латимера, основное значение имеют работы Фрумкина [25].

Из рассмотрения соответствующего кругового процесса Фаянс [26] для теплоты гидратации иона H^+ (W_{H^+}) находит:

$$W_{H^+} = \frac{1}{2} D_{H_2} + J - w + j_{H_2} = \frac{1}{2} D_{H_2} + J - w,$$

где D_{H_2} — теплота диссоциации молекулы H_2, J — потенциал ионизации атома H, w — работа выхода электрона из платины, j_{H^+} — теплота образования H^+ (aq) из 1/2 H_2 (g).

По Оствальду [27] $j_{H^+} = 0$; это значение и берется Фаянсом. Оствальд же получил указанный результат так: абсолютный потенциал каломельного электрода принимается равным 0,56 V; отсюда Оствальдом вычислены абсолютные потенциалы (π) других эглектродов. Далее для отдельного потенциала, исходя из уравнения Гиббса — Гельмгольца, Оствальд дает выражение:

$$j = nFT \frac{d\pi}{dT} - nF\pi.$$

Сначала вычисляется $j_{Cu^{++}}$, беря для электрода Cu/Cu^{++} абсолютное значение $\frac{d\pi}{dT} = 0{,}00076$; далее вычисляется $j_{Zn^{++}}$ из теплового эффекта вытеснения цинком меди из сульфата; наконец, из теплоты растворения Zn в HCl Оставальд находит $j_{H^+} = 0{,}8$ ккал или практически $j_{H^+} = 0$.

Работами Фрумкина [25] показано, что величина 0,56 V отнюдь не является абсолютным потенциалом нормального каломельного электрода; Оствальдовский ряд напряжений не представляет ряда абсолютных потенциалов электродов. Также и величина $\frac{d\pi}{dT}$ для электрода Cu/Cu^{++} не является абсолютной. Следовательно, величина W_{H^+}, вычисленная Фаянсом, не может быть абсолютной теплотой гидратации H^+-ионов. А так как эта величина использована дальше Фаянсом для вычисления абсолютных теплот гидратации других ионов, то за ними может быть признано только значение относительных.

Второй, чисто эмпирический прием Фаянса [28] можно не рассматривать. Резюмируя, мы приходим к заключению, что Фаянсом абсолютные теплоты гидратации ионов не были определены.

Латимер [29] вычисляет теплоту гидратации ионов по уравнению:

$$W = -\lambda - J + \Delta H,$$

где ΔH — тепловой эффект реакции:

$$M(s) = M^{+}(1m) + E^{-}(g)$$

(s, g — символы твердого и газообразного состояний, E — символ электрона). «Абсолютный» потенциал каломельного электрода, равный +0,22 V, получен Латимером, как среднее из величины Оствальда (0,56 V) и значения, определенного Биллитцером [30] и Гаррисоном [31] из электрокинетических измерений (—0,13 V). В свете результатов, полученных Фрумкиным, ошибочность подобного подхода не нуждается в подробном обсуждении. Это же замечание приложимо и к соображениям Ланге и Кенига [32], поскольку для вычисления теплоты гидратации иона Hg_2^{++} был использован «абсолютный» потенциал каломельного электрода (0,5 ± 0,02) V.

Следует отметить еще представления о теплоте гидратации ионов Фреденгагена [33], которые, безусловно, ошибочны [34]. Что касается теплот гидратации, даваемых Майером [35], то они верны только как относительные величины.

Сельскохозяйственная Академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступила
28. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Zs. Phys. 1, 45, 1920.
2. П. Дебай, Полярные молекулы, гл. 6, 1931.
3. A. Gyemant, Zs. Phys. 30, 240, 1924.
4. T. J. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2589, 1926.
5. N. Bjerrum u. E. Larsson, Zs. Phys. Chem. 127, 358, 1927.
6. T. J. Webb, loc. cit., табл. 4, 5, рис. 2.
7. T. J. Webb, loc. cit., табл. 6.
8. И. А. Казарновский, Сообщения о научно-технических работах в Республике, 27, 187, 1930.
9. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, 1931 (русское издание 1934).
10. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, 138, 1941.
11. J. D. Bernal a. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. 1, 515, 1933.
12. J. D. Bernal a. R. H. Fowler, lic. cit., рис. 12.
13. I. D. Bernal a. R. H. Fowler, loc. cit., табл. 8.
14. A. Foet, Trans. Farad. Soc. 32, 1301, 1936.
15. J. E. Mauer u. L. Helmholz, Zs. Phys. 75, 19, 1932.
16. M. Born u. J. E. Mayer, Zs. Phys 75, 1, 1932.
17. K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 549, 709, 1919.
18. J. D. Bernal a. R. H. Fowler, loc. cit., табл. 7.
19. W. M. Latimer, Pitzer a. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 1829, 1938.
20. W. M. Latimer a. R. M. Buffington, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2297, 1926.
21. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим. 21, 1057, 1947.
22. А. Ф. Капустинский, ДАН 30, 792, 795, 1941.
23. T. J. Webb, Proc. Nat. Acad. Sci. 13, 534, 1926; А. Н. Фрумкин, Сообщения о научно-технических работах в Республике, 24, 116, 1938; E. Lange u. K. P. Mišcenko, Zs. phys. Chem. A, 149,1, 1930.
24. См. напр. H. Geiger u. K. Scheel, Hand. d. Phys. Teil II, стр. 217, 1051, 1933; J. A. V. Butler, Elektrocapillarity, 1940.
25. A. Frumkin u. A. Gorodetzkaja, Zs. phys. Chem. A, 136, 315, 451, 1928; A. Frumkin, Erg. d. exakt. Naturwiss. 7, 235, 1928; см. также М. И. Темкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1946, стр. 235.
26. K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 549, 709, 1919; M. Born, Zs. Phys. 1, 45, 1920.
27. W. Ostwald, Zs. phys. Chem. 11, 506, 1893.
28. K. Fajans, Naturwiss. 9, 729, 1921.
29. W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1234, 1926.
30. Billitzer, Zs. phys. Chem. 48, 513, 1904; 51, 166, 1906.
31. Garrisson, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 37, 1923.
32. O. Koenig u. E. Lange. Zs. Elektrochem. 35, 686 1929.
33. K. Fredenhagen, Zs. phys. Chem. A, 140, 65, 1929; 152, 321, 1931; 159, 81, 110, 1932.
34. H. Hammerschmid u. E. Lange, Zs. phys. Chem. A, 155, 85, 1931; 159, 100, 1932.
35. H. Geiger u. K. Scheel, Hand. d. Phys. 24, II Teil, 318, 1933.

ПРОВЕРКА ОБЩЕГО УРАВНЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

В. К. Семенченко и М. И. Шахпаронов

1

Еще алхимики совершенно правильно сформулировали основной закон растворимости в известном положении: «подобное растворяет подобное». Однако задача выяснения и в особенности нахождения количественной характеристики подобия веществ оказалась весьма трудной и поэтому, несмотря на наличие большого экспериментального материала о растворимости, основной закон, управляющий ею, до сих пор не найден. Большим препятствием для систематизации имеющегося материала и выяснения общих, хотя бы качественных закономерностей, управляющих ею, является неопределенность самого понятия растворимости. До сих пор многие явления, связанные с образованием из растворителя и внесенного в него вещества новых веществ, обозначаются иногда как растворение последнего. Мы будем говорить о растворении только в том случае, когда оба компонента раствора могут находиться в термодинамическом равновесии со своим насыщенным раствором, т. е. с молекулярной смесью их обоих. Если же растворение сопровождается образованием каких-либо новых химических соединений, то мы будем исключать такие случаи из нашего рассмотрения.

В качестве характеристики подобия пытались использовать самые разнообразные физические константы: диэлектрическую постоянную [1], внутреннее давление [2], кристаллическую структуру [3], а также близость или отдаленность химического состава и строения. Однако ни одна из этих характеристик не оказалась удовлетворительной. Вальден [1] показал, что для многих электролитов растворимость возрастает пропорционально кубу диэлектрической постоянной, в то время как для некоторых органических соединений (например фенатрен) она уменьшается по тому же закону. Однако обе эти закономерности не имеют общего характера, так как можно указать ряд электролитов и неэлектролитов, имеющих почти равную растворимость в растворителях с резко отличающимися диэлектрическими постоянными. Кроме того, диэлектрическая постоянная не применима для характеристики таких растворителей как металлы и расплавленные соли.

Одним из авторов [4, 5, 6] была развита качественная теория растворимости, показывающая, что растворимость должна возрастать по мере того, как уменьшается разность между потенциальными энергиями молекул растворителя и растворенного вещества в растворе. Было предположено, что в большинстве случаев существует некоторая величина, названная «обобщенным моментом» и обозначаемая в дальнейшем m, которая характеризует реакцию данной молекулы на молекулярное силовое поле окружающей ее среды. Поэтому потенциальная энергия молекулы ψ в некоторой среде, потенциал поля которой равен φ, равна:

$$\psi = \varphi m, \qquad (1,1)$$

сама растворимость выражается тогда в объемных концентрациях C_v формулой:

$$C'_{v_1} = C''_{v_1} \frac{v''_2}{v'_2} \frac{e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{1+\left(v'_1 \frac{v''_2}{v'_2} e^{-\frac{\Delta}{kT}} - v''_1\right) C''_{v_1}} \qquad (1,2)$$

где V^i_j — парциальный молярный объем j компонента в i фазе, $C^i_{v_j}$ — объемная концентрация j компонента в i фазе, $\Delta = (\psi'_1 - \psi''_1) - (\psi'_2 - \psi''_2)$, ψ^i_j — потенциальные энергии j молекул в i фазе; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В молярных дробях $C_{N_i} = \frac{N_i}{\sum\limits_i N_i}$ растворимость дается уравнением:

$$C'_{N_1} = \frac{C''_{N_1} e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{1+\left(e^{-\frac{\Delta}{kT}} - 1\right) C''_{N_1}} . \qquad (1,3)$$

Можно доказать, что Δ всегда отрицательно, т. е. зависит только от абсолютного значения разности обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества $(m_1 - m_2)$. При равенстве обобщенных моментов концентрации в обеих фазах становятся равными и растворимость достигает своего максимального значения. Уравнения (2) и (3) показывают, что растворимость является всегда взаимной, что приводит к некоторым затруднениям в том случае, если одна из фаз будет кристаллической. Однако нужно сказать, что растворимость жидкостей в кристаллах исследована мало, чаще всего ограничиваются определением растворимости только в жидкой фазе. Кроме того, здесь возможны большие ошибки, так как равновесие может устанавливаться крайне долго. Поэтому в настоящий момент очень трудно сказать, что вытекающее из уравнений (2) и (3) положение о взаимной растворимости является недостатком или, наоборот, достоинством теории.

Таким образом, в общем случае кривая растворимости проходит через максимум, если мы можем подобрать ряд растворителей, для которых обобщенный момент растворителя m_i изменяется от $m_1 \ll m_0$ (индекс 0 относится к растворенному веществу) до $m_i \gg m_0$. Однако это возможно далеко не всегда, поэтому для веществ с большими обобщенными моментами (мочевина, сильные электролиты) реализуется только левая (восходящая ветвь кривой), для веществ с $m \approx 0$ (газы нулевой группы, P, S') — только правая. Таким образом, наличие двух ветвей кривой растворимости является не опровержением, а, наоборот, подтверждением общей закономерности, так же как и существование одинаковой растворимости в растворителях с резко различными физическими свойствами (например, диэлектрическими постоянными). Такие растворы по предложению одного из нас были названы соответственными; можно показать, что их термодинамические свойства являются в некоторых отношениях противоположными [7, 8].

2. Об экспериментальной проверке общего закона растворимости

Для проверки общего закона растворимости необходимо связать обобщенный момент с какими-либо величинами, определяемыми экспериментально. В общем случае взаимодействие двух молекул зависит от сил, обуславливаемых постоянными и индуцированными дипольными моментами и от так называемых дисперсионных сил, связанных также с поляризационными свойствами молекулы. Поэтому трудно ожидать полного равенства всех этих взаимодействий и прохождения Δ через нуль, в боль-

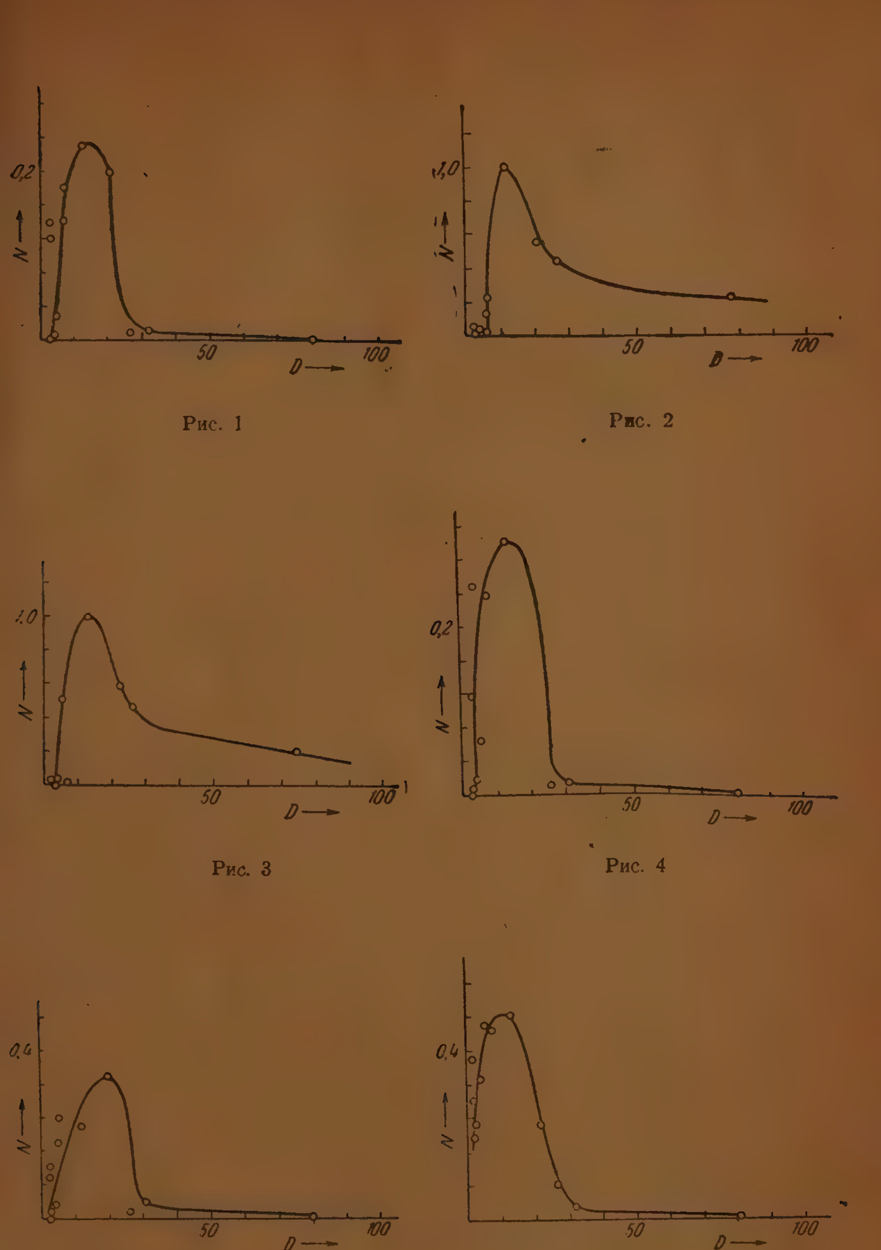


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

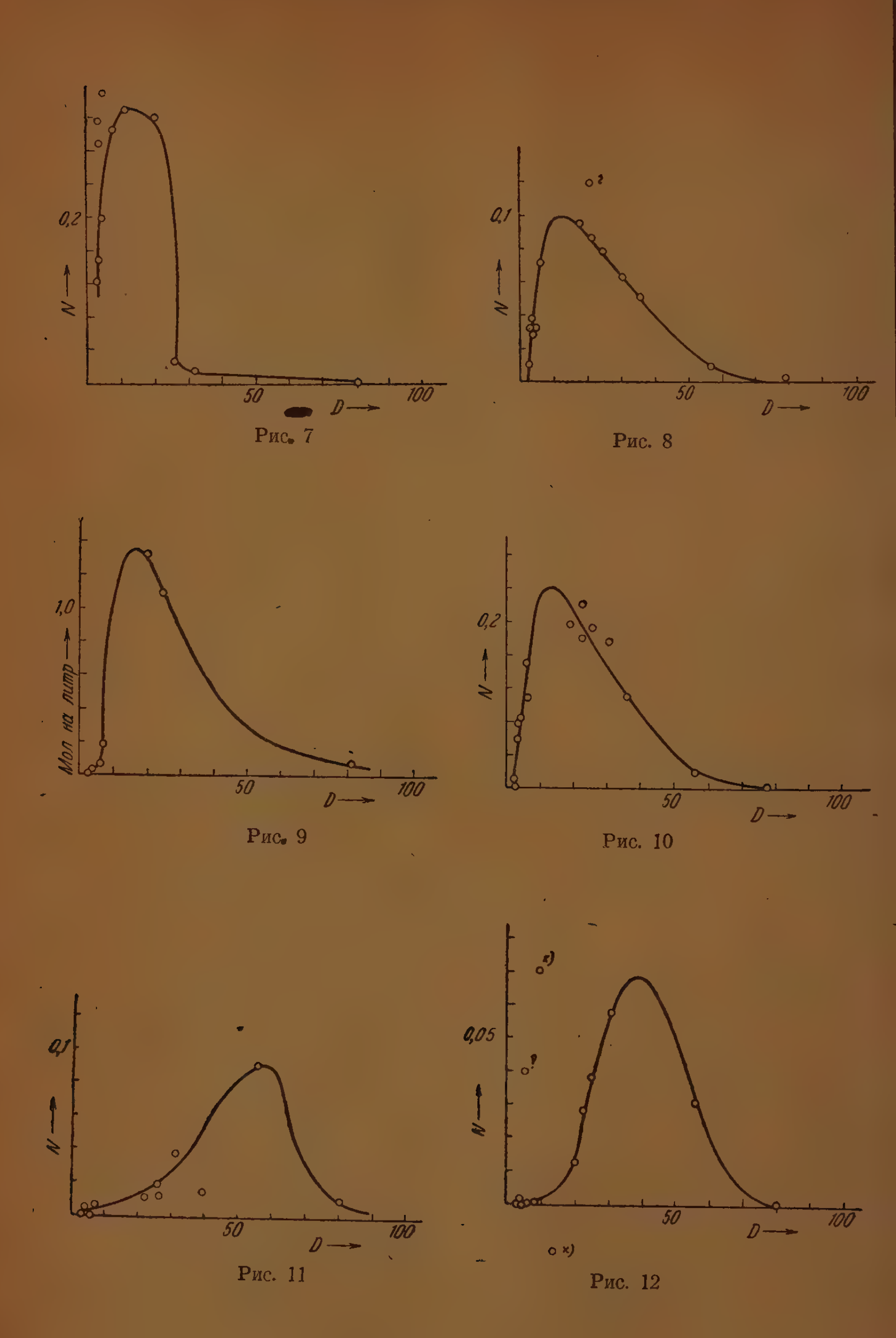


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 9

Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

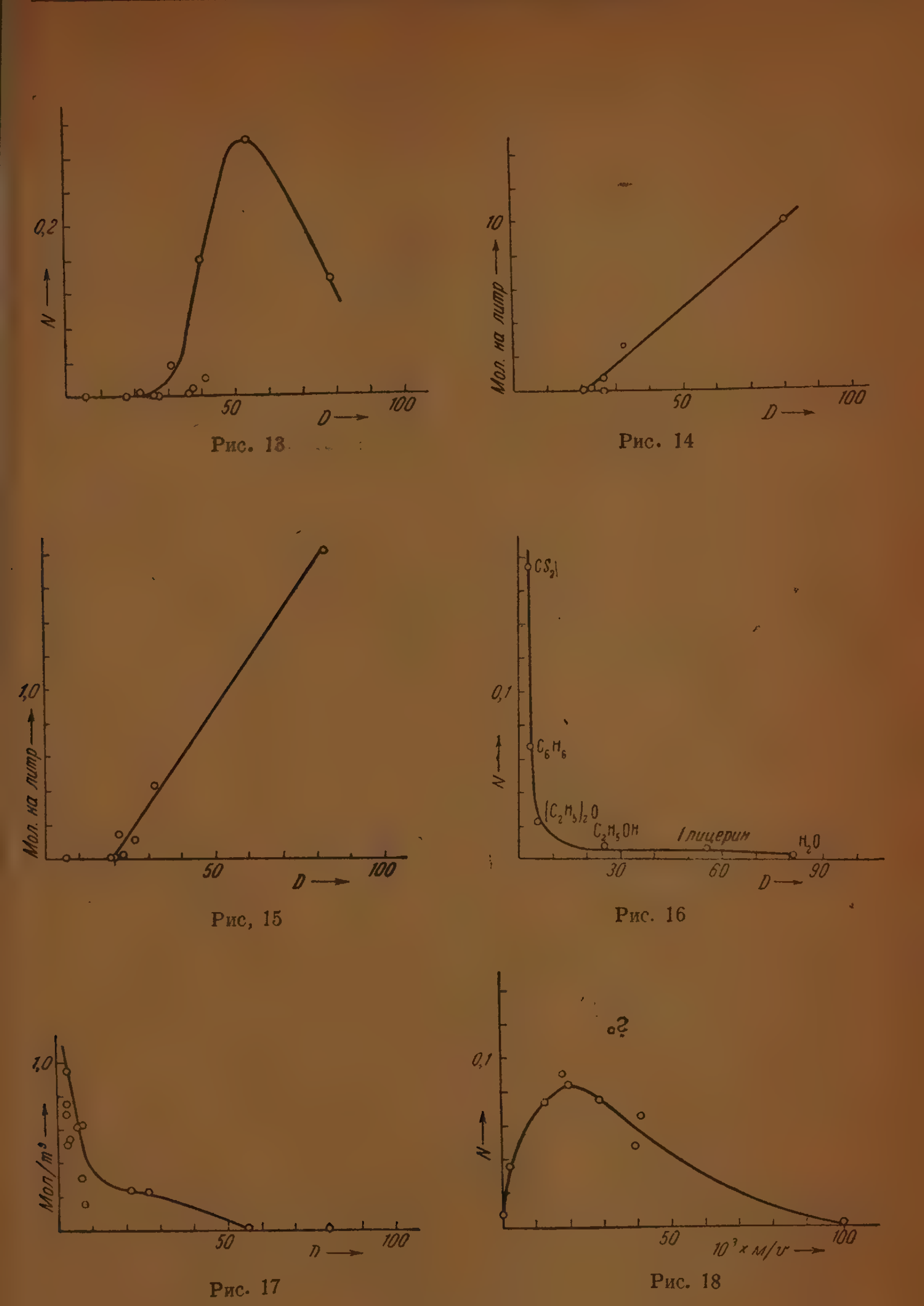


Рис. 13

Рис. 14

Рис, 15

Рис. 16

Рис. 17

Рис. 18

Таблица 1

Растворимость *m*-динитробензола

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,136	15°	$CH_3COO_2CH_5$	6,11	0,136	15°
CCl_4	2,25	0,009	15°	C_5H_5N	12,4	0,233	15°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,125	15°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,200	15°
CS_2	2,61	0,005	15°	C_2H_5OH	25,8	0,007	15°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,029	15°	CH_3OH	31,2	0,010	15°
$CHCl_3$	5,14	0,177	15°	H_2O	81	незнач.	15°

Таблица 2

Растворимость резорцина *m*-$C_6H_4(OH)_2$

Растворитель	D * (приб.)	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,004	30°	C_5H_5N	12,4	1,000	30°
CCl_4	2,25	0,0007	30°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,539	30°
$CHCl_3$	5,14	0,0063	30°	C_2H_5OH	25,8	0,419	30°
CH_3COOH	6,29	0,224	30°	H_2O	78	0,242	30°
$C_6H_5NH_2$	7,0	0,113	30°				

Таблица 3

Растворимость пирокатехина $OC_6H_4(OH)_2$

Растворитель	D **	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,0180	40°	C_2H_5OH	25,8	0,434	40°
CCl_4	2,25	0,006	40°	H_2O	73	0,219	40°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,469	40°				
$CHCl_3$	5,14	0,033	40°				
C_5H_5N	12,4	1,000	40°				
$(CH_3)_2CO$	21,5	0,545	40°				

Таблица 4

Растворимость 1 хлоро-2, 4, 6-нитробензола

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,117	17°	$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,240	17°
CCl_4	2,25	незнач.	17°	C_5H_5N	12,4	0,297	17°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,250	17°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,377	17°
CS_2	2,61	незнач.	17°	C_2H_5OH	25,8	0,009	17°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,0178	17°	CH_3OH	31,2	0,013	17°
$CHCl_3$	5,14	0,063	17°	H_2O	81	незнач.	15°

* D — неточные значения, так как растворимость относится к 30°.
** Данные приближенные.

Таблица 5

Растворимость 1, 2, 6-динитрофенола

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,125	14°	$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,242	14°
CCl_4	2,25	незнач.	14°	C_5H_5N	12,4	0,226	14°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,107	14°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,339	14°
CS_2	2,61	незнач.	14°	C_2H_5OH	25,8	0,013	14°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,034	14°	CH_3OH	31,2	0,027	14°
$CHCl_3$	5,14	0,172	14°	H_2O	81	незнач.	14°

Таблица 6

Растворимость *o*-нитрофенола

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,376	15,5	$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,446	15,5
CCl_4	2,45	0,308	15,5	C_5H_5N	12,4	0,480	15,5
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,233	15,5	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,229	15,5
CS_2	2,61	0,208	15,5	C_2H_5OH	25,8	0,085	15,5
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,336	15,5	CH_3OH	31,2	0,026	15,5
$CHCl_3$	5,14	0,460	15,5	H_2O	81	незнач.	15,5

Таблица 7

Растворимость *p*-хлорнитробензола

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,293	17°	$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,290	17°
CCl_4	2,25	0,144	17°	C_5H_5N	12,4	0,329	17°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,315	17°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,320	17°
CS_2	2,61	0,121	17°	C_2H_5OH	25,8	0,030	17°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,197	17°	CH_3OH	31,2	0,017	17°
$CHCl_2$	5,14	0,360	17°	H_2O	81	незнач.	17°

Таблица 8

Растворимость коричной кислоты $C_6H_5CH:CHCOOH$

Растворитель	D	Мол на литр	t°	Растворитель	D	Мол на литр	t°
C_6H_6	2,24	0,030	28°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,119	28°
CCl_4	2,25	0,010	28°	n-C_3H_7OH	22,2	0,085	28°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,030	28°	C_2H_5OH	25,8	0,77	28°
C_6H_5Cl	2,47	0,036	28°	CH_3OH	31,2	0,063	28°
m-Ксилол	2,38	0,029	28°	$C_6H_5NO_2$	36,45	0,049	28°
$CHCl_3$	5,14	0,073	28°	$HCOOH$	58,5	0,011	28°
n-C_4H_9OH	19,2	0,092	28°	H_2O	78,0	незнач.	25°

* Образует с $Hg(CN)_2$ соединение $Hg(CN)_2 \cdot (C_5H_5N)_2$.

Таблица 9

Растворимость галловой кислоты $C_6H_2(OH)_3COOH \cdot H_2O$

Растворитель	D	Мол на литр	t°	Растворитель	D	Мол на литр	t°
C_6H_6	2,24	0,0010	25°	$(CH)_3CO$	21,5	1,30	25°
CCl_4	2,25	0,0036	25°	C_2H_5OH	25,8	1,06	25°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,0525	25°	H_2O	80	0,061	25°
$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,173	25°				

Таблица 10

Растворимость C_6H_5COOH

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_{14}	1,88	0,01399	28°	n-C H OH	19,2	0,1968	28°
C_6H_6	2,24	0,08191	28°	$(CH\ )_2CO$	21,5	0,2141	28°
CCl_4	2,25	0,0593	28°	n-C_3H OH	22,2	0,1810	28°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,08553	28°	C_2H_5OH	25,8	0,1882	28°
m-Ксилол	2,38	0,00889	28°	CH_3OH	31,2	0,1689	28°
$CHCl_3$	5,14	0,1495	28°	$C_6H_5NO_2$	36,45	0,1081	28°
C_6H_5Cl	5,61	0,1047	28°	Глицерин	562	0,018	20°
				H_2O	78	0,00057	28°

Таблица 11

Растворимость $Hg(CN)_2$

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
CCl_4	2,25	незнач.	20°	C_2H OH	25,8	0,017	25°
$(C_2H\ )_2O$	4,4	»	20°	C_6H CN	26,5	0,010	18°
$CHBr_3$	4,51	»	20°	CH_3OH	31,2	0,039	25°
$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,006	25°	CH_3CN	38,8	0,015	18°
C_2H_5N *	12,4	0,169	18°	Глицерин	56,2	0,090	15,5°
C_3H_7OH	22,2	0,010	25°	H_2O	80	0,008	25°

Таблица 12

Растворимость $HgBr_2$

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	незнач.	25°	изо-C_4H_9OH	20,0	0,013	25°
CCl_4	2,25	»	25°	C_3H_7OH	22,2	0,028	25°
CS_2	2,61	»	25°	C_2H_5OH	25,8	0,037	25°
$CHCl_3$	5,14	»	25°	CH_3OH	31,2	0,058	25°
$CH_3COOC_2H_5$	6,11	0,0388	25°	Глицерин	56,2	0,031	25°
CH_3COOH	6,28	незнач.	25°	H_2O	80	незнач.	25°
C_2H_5N	12,4	0,070*	25°				

* Образуется химическое соединение $HgBr_2(C_2H_5N)_2$.

Таблица 13

Растворимость KJ

Растворитель	D	Мол на литр	t°	Растворитель	D	N	t°
$CH_3COOC_2H_5$ . .	6,11	незнач.	25°	Фурфурол	41,7	0,027	—
C_6H_5COH	18	0,002	25°	Гликоль	41,2	0,162	—
$(CH_3)_2CO$	21,5	0,004	25°	Гидразин	56,0	0,250	18°
C_2H_5OH	25,8	0,005	25°	H_2O	80	0,138	25°
C_6H_5CN	26,5	0,003	25°				
CH_3OH	31,2	0,036	25°				
$C_6H_5NO_2$	36,45	незнач.	25°				
CH_3CN	38,8	0,005	25°				
CH_3NO_2	39,4	0,001	25°				

Таблица 14

Растворимость $CO(NH_2)_2$

Растворитель	D	Мол на литр	t°	Растворитель	D	Мол на литр	t°
Каприлов. спирт .	—	0,0093	19,4°	$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$	21,6	0,156	21°
i-C_4H_9OH	20,0	0,0196	20°	C_2H_5OH	25,8	0,687	20°
i-C_3H_7OH	26,0	0,0275	19°	CH_3OH	31,2	2,620	20°
				H_2O	81	9,598	20°

Таблица 15

Растворимость NH_4ClO_4

Растворитель	D	Мол на литр	t°	Растворитель	D	Мол на литр	t°
$CH_3COOC_2H_5$ . .	6,11	незнач.	25°	C_2H_5OH	25,8	0,130	25°
n-C_4H_9OH	19,2	»	25°	изо-C_4H_9OH . . .	20,0	0,010	25°
$(CH_3)_2CO$	22,5	0,150	—	CH_3OH	31,2	0,440	25°
n-C_3H_7OH	22,2	0,026	25°	H_2O	80	1,870	25°

Таблица 16

Растворимость фосфора

Растворитель	D	N	t°	Растворитель	D	N	t°
C_6H_6	2,24	0,067	15°	C_2H_5OH	25,8	0,005	15°
CS_2	2,61	0,956	10°	Глицерин	56,2	0,007	15°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,022	15°	H_2O	81	незнач.	15°

Таблица 17

Растворимость радона

Растворитель	D	Мол на м³ раствора	$t°$	Растворитель	D	Мол на м³ раствора	$t°$
C_6H_{14}	1,88	0,6800	18°	$CH_3COOC_2H_5$ . . .	6,11	0,3015	18°
C_6H_6	2,24	0,5270	18°	$C_6H_5NH_2$	7,0	0,1561	18°
$C_6H_5CH_3$	2,34	0,5440	18°	$(CH_3)_2CO$	21,5	0,2585	18°
CS_2	2,61	0,9500	18°	C_2H_5OH	25,8	0,2535	18°
$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,6190	18°	Глицерин	56,2	0,0082	18°
Циклогексан . .	2,06	0,7400	18°	H_2O	81,0	0,0117	18°
$CHCl_3$	5,14	0,6195	18°				

Таблица 18

Растворимость коричной кислоты в зависимости от $m = \frac{M}{V_{эф} \cdot N}$ растворителя

Растворитель	Мол. на литр.	$t°$	$V_{эф} \cdot N$ моляр. объем растворителя в см³	Дипольн. мом. μ	$\frac{\mu}{V} = \frac{\mu}{V_{эф} \cdot N}$
C_6H_6	0,030	28°	89,0	0,08	0,0010
CCl_4	0,010	28°	—	0,0	0
$CHCl_3$	0,073	28°	79,5	1,10	0,0137
n-$C\,H_9OH$	0,092	28°	91,5	1,72	0,0188
$(CH_3)_2CO$	0,119	28°	73,0	2,80	0,0384
n-C_3H_7OH	0,085	28°	75,0	1,66	0,0220
C_2H_5OH	0,077	28°	58,3	1,70	0,0292
$CH\,OH$	0,063	28°	41,0	1,68	0,0410
$C_6H_5NO_2$	0,049	28°	101	3,95	0,0390
H_2O	незнач.	25°	18,0	1,84	0,1020

Таблица 19

Растворимость $Ba(ClO_4)_2$

Растворитель	D	N	$t°$	Растворитель	D	N	$t°$
$CH_3COOC_2H_5$ . .	6,11	0,274	20°	i-$C\,H_9OH$	20,0	0,110	20°
n-$C\,H_9OH$ . . .	19,2	0,113	20°	CH_3OH	31,2	0,172	20°
$(CH_3)_2CO$	21,5	0,177	20°	H_2O	81	0,094	20°
C_3H_7OH	22,2	0,120	20°				
C_2H_5OH	25,8	0,125	20°				

шинстве случаев Δ проходит только через некоторый минимум, и растворимость не становится неограниченной. Величина как дипольного, так и индуцированного момента монотонна, т. е. изменяется в одном направлении, хотя может быть и очень сложной функцией диэлектрической постоянной, поэтому мы можем для проверки уравнений (2) и (3) отложить растворимость, как функцию диэлектрических постоянных растворителей D, поскольку D будет расти параллельно обобщенному моменту m. В тех случаях, когда основную роль играет дипольный момент M, можно ввести обобщенный момент m соотношением:

$$m = \frac{M}{v} \tag{2.1}$$

где v — молярный объем.

Исходя из этих соотношений, мы обработали часть обширного материала, содержащегося в известном справочнике Сайделла [9]. За весьма редкими исключениями, в некоторых случаях объясняющимися комплексообразованием, общая закономерность, выражаемая уравнениями (2) и (3), подтвердилась. Произведенные одним из нас определения растворимости янтарной кислоты, H_3BO_3 и KBr_2 в различных растворителях также подтвердили общую закономерность. Они будут опубликованы в ближайшее время. Рис. 1—17 и табл. 1—17 дают полученные нами результаты.

Рассмотрим сначала кривые общего типа 1—10 для производных бензола. В них интересно отметить остроту максимума и его относительную симметричность для производных, не содержащих гидроксильной группы. Введение гидроксильной группы поднимает нисходящую ветвь, карбоксильная группа действует еще сильнее, кривая становится резко несимметричной. Весьма интересно отметить, что слабые электролиты $Hg(CN)_2$ и $HgBr_2$ дают также кривые общего типа с максимумом (рис. 11 и 12). KJ дает кривую с максимумом (рис. 13), что подтверждает вы-

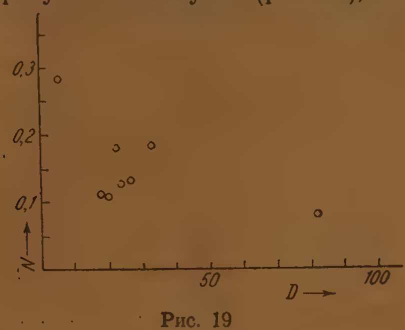


Рис. 19

сказывавшееся некоторыми предположение о том, что он не является сильным электролитом. Мочевина (рис. 14) и типичный сильный электролит NH_4ClO_4 (рис. 15) дают возрастающую ветвь. Радон и фосфор, не имеющие дипольных моментов, дают резко выраженную нисходящую ветвь общей кривой (рис. 16 и 17). На рис. 18 мы даем растворимость коричной кислоты, как функцию обобщенного момента (частного от деления дипольного момента на эффективный объем молекулы). Кривая сохраняет свой характер (максимум, несимметричность), но две точки (нитробензол, ацетон) выпадают, что показывает, что взаимодействие между молекулами не исчерпывается силами, происходящими только от постоянных диполей. Диэлектрическая константа, учитывающая и поляризационный момент, передает ход кривой (рис. 8) лучше.

Мы приводим здесь только часть полученных нами результатов. Как пример вещества, не подчиняющегося общей закономерности, можно указать $Ba(ClO_4)_2$ (рис. 19). Мы надеемся, что эта работа даст толчек к обработке имеющихся данных и исследованию явлений растворимости с точки зрения подчинения или отклонения от общего закона.

Возможность приложения общего закона к металлам была изучена В. К. Семенченко и П. П. Пугачевичем, результаты которых будут опубликованы в ближайшее время.

Выводы

Приложимость общего закона растворимости, предложенного ранее одним из авторов, проверена на экспериментальных данных, относящихся к органическим соединениям ароматического ряда, жирного ряда, к слабым, средним и сильным электролитам и элементам, имеющим диполь-

ные моменты и лишенным их. Во всех случаях, кроме $Ba(ClO_4)_2$, закономерность выполняется. Найдены вещества, дающие полную кривую с максимумом, восходящую ветвь и нисходящую ветвь.

Московский государственный университет
им. Ломоносова
Лаборатория физики растворов
Москва

Поступила
17. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 1924.
2. Гильденбранд, Растворимость неэлектролитов, Москва, 1938.
3. Fajans, Naturwiss. S. 709, 1921; S. 165, 1923.
4. Семенченко, 2 лекции по теории растворов. Изв. Ин-та им. Зелинского, 1938.
5. Семенченко, Современные проблемы теории растворов, 1939.
6. Семенченко, Физическая теория растворов, 1941.
7. Семенченко, О некоторых положениях общей теории растворов, Вестник Моск. гос. унив. 2, 1947
8. Семенченко, Журн. физ. хим. 20, 1149, 1946.
9. Seidell, Solubilities, 1, 2, 1940.

1948 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXII, вып. 2

ОПЫТ ПОСТРОЕНИЯ ИЗОТЕРМ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Т. А. Попова

Темой настоящей статьи является опыт расчета поверхности ликвидуса для простейших случаев * на основе температур плавления компонентов и их молекулярных весов. Таким путем нами были рассмотрены следующие типы кристаллизации: 1-й случай, представляющий собой ряд непрерывных твердых растворов без максимума и минимума, 2-й случай — непрерывного ряда твердых растворов с минимумом, 3-й случай — полного отсутствия растворов с образованием эвтектики и последний случай расслоения в жидкой фазе.

Поскольку настоящие расчеты базируются только на результате наших прежних работ, то мы начнем с краткого изложения сущности прежних вычислений [1] и [2]. При рассмотрении полей отдельных соединений, как семейств изотерм, зависящих от одного параметра, именно температуры, изотермы вычисляются на основании немногих опытных данных для температур верхнего предела кристаллизации при помощи линейных уравнений такого вида:

$$x_1 + bx_2 + cx_3 + t(a_1x_1 + b_1x_2 + c_1x_c) = 0 \quad \text{для тройных систем} \quad (1)$$

$$x_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + t(d_1x_1 + b_1x_2 + c_1x_3 + d_1x_4) = 0 \quad \text{для четверных систем} \quad (2)$$

В этих уравнениях x_1, x_2 и x_3 обозначаются количества компонентов сплава в атомных или молекулярных процентах, а t — соответствующие температуры верхнего предела кристаллизации, умноженные для удобства вычисления на 10^{-3}.

Прежде всего положим, что если мы имеем доказанным свойство для бинарной системы, то мы примем доказанным, что если это свойство верно для n-й системы, то оно верно также и для $(n+1)$-й. Таким образом мы можем все расчеты для систем высшего порядка свести к нахождению коэффициентов следующих уравнений в бинарных системах:

$$x + by - t(a_1x + b_1y) = 0; \quad (3)$$

здесь x и y — количества (в %) компонентов смеси, причем x является основным компонентом области, соответствующим первичной твердой фазе, а t—температура полного исчезновения кристаллов.

Из достаточно большого опытного материала выявилось значение коэффициента a_1, оно оказалось равным $\frac{1}{\tau_1}$, где τ_1 — температура плавления основного компонента (x).

Было также неоднократно замечено, что интерполяционные уравнения (1) не охватывали в большинстве случаев значение эвтектики и расположенных вблизи от них точек, в свое время мы ограничились лишь констатированием этого факта, теперь мы выявим причины этого и устраним их.

Перейдем к рассмотрению уравнения (3). Задача сводится к нахождению 2 неизвестных, а именно коэффициентов b и b_1 в уравнении (1). В зависимости от расположения взятых в основу расчета точек коэффициенты b и b_1 могли принимать при вычислениях весьма различные значения.

* Случай отсутствия химических соединений и полиморфных превращений в системе.

Поскольку числа, соответствующие значениям этих коэффициентов, являются сопряженными, то можно свести задачу к нахождению одного неизвестного, а именно: зафиксировав b_1, положив его равным $\frac{1}{\tau_1}$, где τ_1 — температура плавления 2-го компонента системы (y), тогда останется найти значение b. Значение b, как показали опыт и вычисления, не являются всегда постоянной величиной в данном уравнении и, именно, в простейшем случае, когда оба компонента не образуют твердых растворов, чем объясняются и упомянутые выше отклонения значений близ эвтектики, величина s здесь находится в обратной зависимости от количества 2-го компонента и представляется следующей разностью $b = b_0 - 0{,}45\ y \cdot 10^{-2}$, где y — количество (в $^0/_0$) второго компонента.

Из рассматриваемых трех случаев этот последний оказывается для расчетов самым сложным, так как в двух остальных $b = b_0$, т. е. не за-

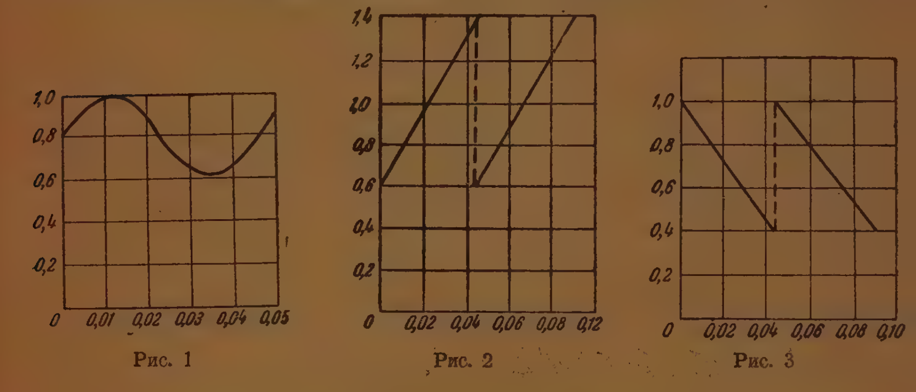


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

висит от процентного содержания второго компонента. Рассматривая далее b, как функцию разности температур плавления обоих компонентов системы, мы обнаружили на основании рассмотрения большого опытного материала, что для обоих случаев твердых растворов функция эта является четной, т. е. b имеет одно и то же значение для областей обоих компонентов. Более того, для 1-го случая образования твердых растворов без минимума оно оказалось (константной) равной единице.

Для твердых растворов с минимумом, b, рассматриваемое как функция разности температур плавления компонентов, оказалось простой синусоидой $\zeta = a \sin \omega\ x$, где x — разность температур (несколько смещенной) с амплитудой, равной 0,2 (рис. 1) с периодом 45 температурных градусов (0,045), (для удобства вычислений мы умножаем температуру на 10^{-3}). Таким образом, расчет в этом случае ведется по формуле $\zeta = 0{,}2 \sin 139\ x$, а $b = \zeta + 0{,}8$. Для третьего случая функция более сложна, ее можно было бы для областей обоих компонентов отдельно аппроксимировать двумя различными рядами Фурье. Ввиду крайне медленной сходимости (наличие точек разрыва) их для данной функции разложение в ряд здесь имеет мало смысла, и мы ограничимся лишь приведением графика функции; последний в обоих случаях состоит из прямолинейных отрезков (рис. 2 и 3) с наклоном в разные стороны. (Возможно, что ближе к истине оказался бы график, составленный из парабол, но в пределах точности литературных данных по температурам плавления это невозможно установить.)

В обоих случаях период функции $2\,l = 0{,}045$, т. е. 45°, сама функция таким образом является кусочком непрерывной с точками разрыва первого рода при $x = 2\,nl$, где n — любое целое число, т. е. пределы справа и слева от этих точек не равны во всяком промежутке, не содержащем то-

чек прерывности, ряды сходятся к значению самой функции, в точках прерывности они сходятся к среднему арифметическому предельных значений функций справа и слева. Для области компонента с более высокой температурой плавления значение функции в интервале от 0 до 0,045 вычисляется из уравнения прямой $y = 17{,}85x + 0{,}6$, остальные находим периодическим продолжением. Для области компонента с низшей температурой значение функции в интервале от 0 до 0,045 вычисляется из уравнения прямой $y = -13{,}3x + 1$; остальные, как и в предыдущем случае, также находим периодическим продолжением.

Что касается последнего случая, именно расслоения в жидкой фазе, то здесь значения для b легко получить простым дифференцированием по x и y нашего основного уравнения (3) $\frac{x+by}{a_1x+b_1y}=t$; в этом случае, как известно, значение t является константой, не зависящей (на участке своего существования) совершенно от соотношения x и y, откуда b равно частному от температур плавления компонентов.

Подставляя это значение для b в основное уравнение (1), мы получаем равенство $t = \tau_1$, т. е. температура верхнего предела кристаллизации для всех составов с расслоением в жидкой фазе равна температуре плавления основного компонента.

В дополнение к изложенному дадим математическую интерпретацию рассмотренным явлениям и расчетам. Самый факт возможности представления некоторых процессов и свойств химических соединений и их смесей в виде диаграмм плавкости говорит о том, что здесь имеется некоторая организованная совокупность элементов, как-то связанных между собой; последнее условие в свою очередь является аттрибутом всякого пространства.

Совокупность вышеупомянутых элементов будет удовлетворять не только 4 аксиомам Хаусдорфа, но также и аксиомам группы, так что в данном случае мы имеем дело не только с топологическим пространством, но и с топологической группой.

Как топологическая группа, наша группа свойств имеет линейное представление (гомеоморфное отображение в группу матриц) *.

Вышеупомянутые уравнения для семейств изотерм

$$x + by - t(a_1x + b_1y) = 0 \qquad (1)$$

и являются уравнениями групп линейных преобразований.

Итак, составы областей соединений представляются у нас точками числового многообразия в общем случае 2-го измерения, причем переменные пробегают все вещественные значения; таким образом, пространство наше будет реальным (вещественным); имеет также и аналитическое выражение преобразования $x = f(x_1 \ldots x_2)$.

Таким образом мы специализировали наше пространство.

Если взять для примера случай $n = 3$, который мы разбирали в нашей более ранней работе в связи с направлением кристаллизации [3], то там были даны (специализированы) эти преобразования

$$\begin{aligned} x_1' &= a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \\ x_2' &= b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \\ x_3' &= c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 \end{aligned}$$

с модулем преобразования равным единице $\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} = 1.$

Итак, мы имеем группу аффинных преобразований, служащей основой для построения аффинной геометрии; она преобразует прямые линии в прямые, причем параллельные линии тоже в параллельные, что мы ис-

* См. ниже о направлении кристаллизации при охлаждении.

Таблица 1

Непрерывные твердые растворы без минимума

I. Бромаценафтен	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$C_{12}H_9Br$	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$C_{12}H_9Cl$ Хлораценафтен	10	20	30	40	50	60	70	80	90
опытн.	52,7	54,5	56,3	58,2	59,9	61,8	63,8	65,7	67,7
вычисл. (с точн. до 0,5)	53	54,5	56,5	58	60	62	64	66	68

II.	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$Pb\omega O_4$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$Cl(\omega O_4)$	90	80	70	60	50	40	30	20	10
опытн.	1 093	1 097	1 101	1 106	1 112	1 115	1 119	1 121	1 123
вычисл.	1 093	1 098	1 101	1 106	1 112	1 115	1 118	1 121	1 123

III	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 7	№ 8
$Nd_2(M_0O_4)_3$	80	65	50	40	30	20	10
PbM_0O_4	20	35	50	60	75	80	90
опытн.	1 161	1 146	1 126	1 112	1 096	1 083	1 074
вычисл.	1 157	1 143	1 126	1 112	1 096	1 084	1 074

IV	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$Cd\,|\,Cl_2$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$Mi\,Cl_2$	90	80	70	60	50	40	30	20	10
опытн.	639	628	618	608	598	590	588	576	571
вычисл.	638	629	619	610	602	593	585	577	570

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Тисфен	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Бензол	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Опытн.	—34,3	—30,5	—28,2	—24,3	—19,4	—14	—8,5	—3,5	—1,2
Вычисл.	34	—29,5	—26,5	—22	—18	—13	—9	—4	1

Непрерывные твердые растворы с минимумом

I	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
KNO_3	12,3	21,9	35,9	41,1	50,5	55,8	62,7	71,6	83,5	90
$NaNO_3$	87,7	78,1	64,1	58,9	49,5	44,2	37,3	28,4	16,5	10
Опытн.	288	270	241	228	223	229	243	266	298	314
Вычисл.	288	270	241	227	219	229	244	266	297	314

В соответствии с данными Crit. Tables

II	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
CuBr	80	70	60	50	30	20
CuCl	20	30	40	50	70	80
Опытн.	450	437	425	417	408	414
Вычисл.	452	437	425	417	414	417

III	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
C_6H_4BrJ . . .	90	80	70	60	50	30	20	10
p-дибромбензол $C_6H_4Br_2$.	10	20	30	50	50	70	80	90
Опытн. . .	88,8	87,4	89,5	86	85	85,1	85,4	86,3
Вычисл. . .	90	87	86	84,5	83	85	85,5	86

IV	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
o-крезол C_7H_8O	90	80	70	60	50	40	30	20	10
C_6H_6O	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Опытн.	27,6	24,95	22,6	20,9	19,9	19,9	23,4	29,5	35,2
Вычисл.	28	25	23	21	20	22	26	30	35

V	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
$C_{20}H_{40}O_2$	89,2	78,5	58	48	28	18,5	9,5
$C_{18}H_{36}O_2$	10,8	21,5	42	52	72	81,5	90,5
Опытн.	72	69	63,5	61,5	63	65	67
Вычисл.	72	69	63,5	61,5	64	66	67

Случаи полного отсутствия твердых растворов

I	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
KF	80	70	60	50	35	30	20	10
KJ	20	30	40	50	65	70	80	90
Опытн.	787	756	713	661	557	562	603	625
Вычисл.	792	756	709	653	553	564	603	625

II	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Фенол	90	80	70	60	50	40	30	10
Диметиланилин	10	20	30	40	50	60	70	90
Опытн.	31,3	18,3	0,5	—36	—30,8	—21,5	—13,5	—2,1
Вычисл.	30	16	—1	—33	—30	—21	—12	—1

III	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Zn_2SiO_4	30	40	42,8	59,7	70,3	92,8
SiO_2	70	60	57,2	40,3	29,7	7,2
Опытн.	1 605	1 525	1 485	1 457	1 485	1 512
Вычисл.	1 603	1 524	1 477	1 453	1 488	1 516

Область KNO_3 в тройной системе

IV	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
KNO_3	80	70	70	60	60	50
$NaNO_3$	10	10	20	10	30	40
$Ca(NO_3)_2$	10	20	10	30	10	10
Опытн.	291	256	268	220	240	222
Вычисл.	291	257	267	225	237	219

Область Sn в тройной системе

V	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Sn	93	95	85,1	77,4	84 6	80,5	87,8	87,3
Tl	3,5	—	10	15,1	5,2	1,9	6,1	4,1
Pb	3,5	5	4,9	7,5	10,2	7,6	6,1	8,1
Опытн.	214,8	220	196,6	184	199	210,8	204	204,8
Вычисл.	215	220	197	185	199	211	204	204,5

	№ 9	№ 10	№ 11	№ 22	№ 13	№ 14	№ 15
Sn	92,1	32,9	81,7	90	60	80	80,2
Tl	5,3	11,5	9,15	10	—	20	9,9
Pb	2,6	5,6	9,15	—	12	—	9,9
Опытн.	214,5	193,3	194	208	203	186	191
Вычисл.	214,5	193	194	208	203	188	190,5

Расслоение в жидкой фазе

Температура верхнего предела кристаллизации — темп. плавл. компонента

1) Mo — Cu
2) V — Ag
3) Al — Pb
4) Al — Cd
5) Al — Tl
6) Al — Na
7) Al — K
8) Co — Pb
9) Cr — Bi
10) $C_6H_6O_3$ — $C_{19}H_{16}$ (ВМ 126°—125) пирогален трифенилметан

пользовали в свое время для нахождения составов, меняющихся при охлаждении жидких фаз.

Возвращаемся снова к уравнению (1), где наибольший интерес, как мы видели, представляет коэффициент b. Как показали многочисленные (свыше 100) подсчеты на основании опытных данных, функция b является ограниченной (с ограниченной вариацией), так как она непрерывна в ограниченном замкнутом множестве. На основании теоремы (принцип максимума) ограниченная функция достигает своего максимума, что мы и наблюдаем. Далее, поскольку b является функцией с ограниченной ва-

риацией, то в случае ее разрывности известно, что она не может иметь других точек разрыва, кроме 1-го рода, которые мы и имеем для случая полного отсутствия твердых растворов (см. графики 2 и 3). Продолжим дальнейшее рассмотрение функции b как основы законов путем кристаллизации. Какие случаи здесь возможны? По лемме Урысона можно ожидать следующее: если обозначим через R наше пространство, E и F — два непересекающихся замкнутых его подмножества, то лемма утверждает, что существует некоторая функция, заданная на R, такая, что $0 \leqslant f(x) = 1$ при всяком $x \in R$, $f(x) = 0$ при всяком $x \in E$ и $f(x) = 1$ при всяком $x \in F$.

При исследовании на основе опытных данных, мы встретились со следующими двумя случаями из трех: 1) $0 \leqslant f(x) \leqslant 1$ при всяком $x \in R$; один из них соответствует случаю образования непрерывных твердых растворов, с минимумом, 2-й — полному отсутствию твердых растворов для области компонента с низшей температурой и 2) $f(x) = 1$ при всяком x, в случае непрерывных твердых растворов без минимума и максимума.

Что касается самой $f(x)\, b$, то ее, как заданную на топологической компактной группе, можно толковать как периодическую с периодом, равным единице.

Как видно из вышеприведенных графиков, функции (рис. 2 и 3), последние являются периодическими, и хотя периоды их не равны единице, но их легко было бы соответствующим изменением масштаба привести к единице.

В заключение приведем для иллюстрации ряд примеров, взятых из литературы, где сопоставлены данные опыта с полученными вышеизложенным расчетным путем.

Эти расчеты могут быть использованы в процессе расшифровки диаграмм плавкостей; так, например, в тройных для расчета и проверки намечающихся элементарных треугольников, компоненты которых могут быть найдены вышеупомянутым путем, соответственно, по 2-м изотермам. Этих данных достаточно для расчета температур плавления компонентов, а также решения вопроса о типах кристаллизации. Естественно, с увеличением числа опытных данных можно, используя теорию ошибок, достигнуть здесь значительной точности вычислений.

Государственный научно-исследовательский
институт стекла
Физико-химическая лаборатория
Москва

Поступила
12. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Попова, Журн. физ. хим., 6, вып. 1, 1935, стр. 53.
2. Т. А. Попова, Журн. физ. хим., 6, вып. 1, 1936, стр. 85.
3. Т. А. Попова, Журн. физ. хим., 6, вып. 10, 1936, стр. 1343.

О ВОЗМОЖНОСТИ КРИТЕРИЯ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ТИПОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *

Т. А. Попова

В предыдущей статье мы вскрыли для составов областей зависимость между значениями для температур полного исчезновения кристаллов и типом кристаллизации. Таким образом, знание одного давало возможность предсказать или вычислить другое. В этой статье нас интересует вопрос о возможности прогноза типа кристаллизации и температуры верхнего предела кристаллизации составов области, для чего можно ограничиться рассмотрением лишь одного состава в бинарной системе.

Как и в прежних работах, мы ведем все расчеты в атомных или молекулярных процентах. Рассматривать мы будем только области компонента с более высокой температурой плавления.

В основу рассмотрения кладем следующее представление. Допустим, что все области элементарных бинарных диаграмм плавкости представляют собой не что иное, как графики функций, изображающие в декартовых прямоугольных координатах параболы (с началом в начале координат) с уравнением $y^2 = 2\,px$, где y обозначает температуры плавления, а значения x соответствуют процентному содержанию основного компонента области, процентное содержание 2-го компонента мы просто игнорируем.

Поскольку нас интересует лишь область положительных y, мы будем все время оперировать с уравнением в таком виде $y = +\sqrt{2\,px}$; рассматривать наши параболы мы будем только на участке от 100 до 80% x.

Что касается параметра $2p_0$ отдельных парабол, то он здесь, оказывается, не является постоянным и, как показало рассмотрение большого опытного материала, между значениями параметров $2\,p_0$, $2\,p_1$ $2\,p_2$ %, соответствующими 100, 90 и 80% x, существуют вполне определенные соотношения, а именно, если $2\,p_0$ соответствуют 100% x, то для 90% $2p_1 = \alpha\, 2p_0$, а для 80% $2\,p_2 = \alpha^2 2p_0$ или $2p_2 = \alpha\, 2\,p_1$, причем значение α заключается в интервале, несколько более широком, чем от 0,99 до 1,04.

Эти соотношения мы используем в дальнейшем. Мы, имея дело с параболами, для удобства расчетов умножаем значения температур на 10^{-1}. Перемещение точек по параболам** сопровождается следующим преобразованием их координат, именно:

$$x_1 = x\cos\alpha - y\sin\alpha + A, \qquad (1)$$
$$y_1 = x\sin\alpha + y\cos\alpha + B, \qquad (2)$$

идентичное известному из аналитической геометрии преобразованию координат. Преобразования эти образуют группу движений; сами по себе они представляют для нас мало интереса, и мы не будем ими пользоваться, зато изменение направления касательных к элементу кривой $\frac{dy}{dx}$ при этом (расширение этой группы) дают определенную зависимость между производными начальной (y_1) и преобразованной (y_1'), а также $\sin\alpha$.

---

* В простейших частных случаях при условии отсутствия полиморфных превращений и химических соединений в системе.

** Хотя бы при охлаждении.

Таблица 1

Система. Область	Температура верхнего предела кристаллизации		Значение b		Тип кристаллизации
	90%	80%	90%	80%	
1) Система AsJ_3—PJ_3 Область AsJ_3 Данные расчетн. 0,102	137°	131°	1,05	1,05	Твердые растворы без минимума
» опытн. 0,104	137°	132°	—	—	То же
2) Система C_6H_6—C_4H_4S Область бензола Данные рассчетн. 0,100	—4°	1,2°	1	1	Твердые растворы без минимума
» опытн. 0,096	—3,5°*	1°	—	—	То же
3) Система $MnCl_2$—$PbCl_2$ Область $MnCl_2$ 0,07 Данные расчетн. 0,074	630°	606°	0,95	0,92	Отсутствие твердых растворов
» опытн. 0,076	630°	605°	—	—	То же
4) Система Se—J Область селена Данные расчетн. 0,047	192°	160°	0,72	0,68	Отсутствие твердых растворов
» опытн. 0,044	190°	157°	—	—	То же
5) Система $SbBr_3$—$C_2H_4O_2$ Область $SbBr_3$ Данные расчетн. 0,103	91°	87°	1,2	1,15	То же
» опытн. 0,106	90°	85°	—	—	То же
6) Система KNO_3—$NaNO_3$ Область KNO_3 Данные расчетн. 0,077	315°	296°	0,72	0,72	Твердые растворы с минимумом
» опытн. 0,076	314°	295°	—	—	То же
7) Система CuBr—CuCl Область CuBr Данные расчетн. 0,098	0,467°	450°	0,9	0,9	Твердые растворы с минимумом
» опытн. 0,093	465°	450°	—	—	То же
8) Система AgCl—CuCl Область AgCl Данные расчетн. 0,082	425°	394°	0,65	0,66	Твердые растворы с минимумом
» опытн. 0,0818	425°	392°	—	—	То же
9) Система NaJ—CdJ_2 Область NaJ Данные расчетн. 0,0493	620°	567°	0,95	0,90	Отсутствие твердых растворов
» опытн. 0,0525	620°	570°	—	—	То же
10) Система AgBr—AgJ Область AgBr Данные расчетн. 0,069	521°	494°	0,78	0,78	Твердые растворы с минимумом
» опытн. 0,067	520°	490°	—	—	То же

* Температура плавления тиофена 35° С.

Зависимость эта такова:

$$y_1' = \frac{\sin\alpha + y_1\cos\alpha}{\cos\alpha - y_1\sin\alpha}. \tag{3}$$

Поскольку мы будем рассматривать только перемещения точки с 100 до 80$^0/_0\,x$, то выражение (3) еще упростится за счет малой величины угла α, а именно, можно положить косинусы равными единице, т. е.

$$y_1' = \frac{\sin\alpha + y_1}{1 - y_1\sin\alpha}: \tag{3$_1$}$$

Рассмотрим как можно использовать эту зависимость. Значение y' начальной производной, соответствующей 100$^0/_0\,x$, равное $\sim\frac{dy}{ax} = \sqrt{\frac{p_0}{2}}\,x^{-1/2}$, дано; действительно, зависимость между параболой и ее производной быстро вычисляется из простого соотношения $y_1 = \frac{y}{2x}$. Таким образом, для нахождения преобразованной производной, соответствующей 80$^0/_0\,x$, остается только одно неизвестное, $\sin\alpha$.

Это неизвестное, в свою очередь, мы рассматриваем как функцию четырех переменных, а именно: температур плавления компонентов и их молекулярных весов. По отношению к температуре плавления основного компонента области эта зависимость оказывается весьма простой, а именно $\sin\alpha = \psi t$ *, а потому частное от деления $\sin\alpha$ на температуру плавления мы рассматриваем как функцию трех переменных; для упрощения мы попробуем свести ее к двум переменным, взяв вместо молекулярных весов их отношения $\frac{M_2}{M_1}$, где M_1 — молекулярный вес основного компонента, и вместо температур плавления также их отношения $\frac{T_2}{T_1}$ **.

Тогда эта функция может быть представлена уравнением волны с периодом, равным 0,066, как относительно $\frac{M_2}{M_1}$, так и $\frac{T_2}{T_1}$, и амплитудой, равной 0,033.

Уравнение ее таково:

$$\psi = 0{,}033\sin(23{,}4x - 34y) + 0{,}08, \tag{4}$$

с учетом периодичности (выражение вида 0,066).

Таким образом, имея возможность вычислить $\sin\alpha$, мы, подстановкой в уравнение (3) находим сначала производную, а потом и соответствующую ей температуру верхнего предела кристаллизации для состава с 80$^0/_0$ основного компонента. Для вычисления температур плавления состава с 90$^0/_0 x$ используем вышеуказанные соотношения между параметрами парабол.

Полученные таким путем температуры начала кристаллизации дают возможность решить вопрос о типе кристаллизации; для этого используем результаты предыдущей работы, именно путем подстановки всех дан-

---

* Значение t здесь умножаем, как всегда, на 10^{-3}.

** Мы рассматриваем значения $\frac{T_2}{T_1}$, заключенные между 0 и 1, T_1 — температура плавления основного компонента.

ных в уравнение

$$x_1 + bx_2 - t\left(\frac{x_1}{\tau_1} + \frac{x_2}{\tau_2}\right) = 0,$$

где x_1 и x_2 — количества компонентов в молекулярных процентах, а τ_1 и τ_2 — соответственно температуры плавления их, t — температура начала кристаллизации * для состава с 80% или 90% x, находим значение b, которое (почти всегда) определяет тип кристаллизации.

Ниже приводится ряд примеров, где сопоставлены данные, полученные вышеуказанным расчетным путем с опытами, взятыми из литературных источников.

Государственный научно-исследовательский
институт стекла
Физико-химическая лаборатория
Москва

Поступила
12. V. 1947

* В простейших частных случаях при условии отсутствия полиморфных превращений и химических соединений в системе.

СОДЕРЖАНИЕ

Подписано к печати 6.II 1948 г. Объем 8½ печ. л. Уч.-издат. л. 13,5
А00096 Тираж 3000 экз. Заказ 3857

2-я типография Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1948 ГОД

НАЗВАНИЕ ЖУРНАЛА	Колич. номеров в год	Подписная цена на год (в руб.)
Автоматика и телемеханика	6	45
Астрономический журнал	6	36
Биохимия	6	54
Вестник АН СССР	12	96
Вестник древней истории	4	120
Доклады АН СССР	36	360
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал эксперимент. и теоретич. физики	12	108
Журнал физической химии	12	144
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал технической физики	12	144
Зоологический журнал	6	54
Записки Всероссийского минерал. общ-ва	4	30
Изв. АН СССР, Серия геологическая	6	90
Изв. АН СССР, Серия географическая и геофиз.	6	54
Изв. АН СССР, Серия истории и философии	6	54
Изв. АН СССР, Отд. литературы и языка	6	54
Изв. АН СССР, Серия математическая	6	54
Изв. АН СССР, Отд. технических наук	12	180
Изв. АН СССР, Отд. химических наук	6	63
Изв. АН СССР, Отд. экономики и права	6	45
Изв. АН СССР, Серия физическая	6	72
Изв. АН СССР, Серия биологическая	6	72
Изв. Всесоюзного географического общества	6	63
Коллоидный журнал	6	45
Микробиология	6	54
Математический сборник	6	90
Наука и Жизнь	12	36
Почвоведение	12	72
Прикладная математика и механика	6	63
Природа	12	72
Советское государство и право	12	108
Советская этнография	4	90
Успехи современной биологии	6	60
Успехи химии	6	48
Физиологический журнал	6	72

Подписка принимается:

Во всех отделениях «Союзпечати» и магазинах «Академкнига»: в Москве — *Пушкинская, 23* и *ул. Горького, 6*; в Ленинграде — *Литейный пр., 53-а*; в Свердловске — *ул. Малышева, 58*; в Ташкенте — *ул. К. Маркса, 29*; в Киеве — *Б. Владимирская, 53*.